Schwefeldioxyd-Oxydation an dotierten Chromoxyden

Messung der Thermokraft von Katalysatoren als Mittel zur Untersuchung katalytischer Vorgänge

Emanuel Kaldis

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0109

Schwefeldioxyd-Oxydation an dotierten Chromoxyden

Messung der Thermokraft von Katalysatoren als Mittel zur Untersuchung katalytischer Vorgänge

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Emanuel Kaldis
aus Paris/Frankreich

München 1962

A. Schubert, München 5, Corneliusstr. 21 · Telefon 22 17 77

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Berichterstatter: Prof. Dr.Dr. h.c. G.-M. Schwab
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Klement

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1962

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1959 bis September 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr, Dr. h.c. G.-M. Schwab

möchte ich an dieser Stelle für die stetige Förderung der Arbeit und die Überlassung des Themas meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Ausserdem möchte ich hier der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines Stipendiums danken, welches mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

INHALTVERZEICHNIS

		Seite
ERSTER TEIL		
I 1.	Einleitung und Problemstellung	7
I 2.	Die früheren Untersuchungen	8
I 3.	Strukturelle und magnetische Eigenschaften des Chrom(3)oxyds	11
I 4. a)	Die energetische Bänderstruktur der Festkörper	13
I 4. b)	Das Wilson-Modell. Störleitung	15
I 5. a)	Die Theorie der geordneten Mischphasen	16
I 5. b)	Nichtstöchiometrische Oxyde	16
I 55. c)	Stöchiometrische Oxyde	19
I 5. d)	Leitungstyp des Chrom(3)oxyds	21
I 6. a)	Kontaktschicht zwischen Metall und Halbleiter	23
I 6. b)	Kontaktschicht zwischen Gas und Halbleiter	24
ZWEITER TEIL		
II	Messungen der Aktivität der Katalysatoren	28
II 1. a)	Der apparative Aufbau	28
II 1. b)	Die Herstellung der Gasmischung	29
II 1. c)	Reaktor und Titrationsteil	31
II 1. d)	Die Temperaturregelung	34
II 2.	Die Vorbereitung der Katalysatoren	35
a)	Herstellung von Cr_2O_3	35
b)	Die Dotierungssubstanzen	36
c)	Die Dotierung	36
II 3.	Die Durchführung der Messungen	37
II 3. a)	Die Eichung der Strömungsmesser	37
II 3. b)	Die Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes der Gase	40
II 3. c)	Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	44
II 4.	Diskussion der kinetischen Messungen	45

		Seite
II 4. a)	Die Aktivierungsenergie	45
II 4. b)	Kinetische Betrachtungen	47
II 4. c)	Änderung der Aktivität	577
II 4. d)	Einfluss der Ladungsträgerkonzentration im Cr_2O_3 auf die AE der SO_2-Oxydation	66
DRITTER TEIL		
III	Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Cr_2O_3 und Cr_2O_3 + 1 Mol % SnO_2	70
III 1.	Problemstellung	70
III 2.	Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung	70
III 3.	Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen	71
VIERTER TEIL		
IV	Messungen der Thermokraft von Katalysatoren	76
IV 1.	Über die thermoelektrischen Erscheinungen im allgemeinen	77
IV 2.	Die Änderung der Thermokraft mit der Ladungsträgerkonzentration	80
IV 3.	Apparativer Aufbau	82
IV 3. a)	Die Zelle	82
IV 3. b)	Die Apparatur	84
IV 3. c)	Die Schaltung	85
IV 4.	Fehlerquellen. Reproduzierbarkeit	85
IV 5.	Messungen der Thermokraft als Funktion der Temperatur und der Gasatmosphäre. Diskusion der Messergebnisse	88
IV 5. a)	Thermokraftmessungen an Chrom(3)oxyd	88
IV 5. b)	Thermokraftmessungen an Cr_2O_3 + 2,2 Mol % NiO	96
IV 5. c)	Thermokraftmessungen an Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2	101
ZUSAMMENFASSUNG		109
LITERATURVERZEICHNIS		111

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

RGK	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
AE	Aktivierungsenergie
ST	Sinterungstemperatur
$SO_{2\ chem}$	Am Katalysator chemisorbiertes SO_2
$O_{2\ chem}$	bzw. O_2
ThK	Thermokraft
DE	Defektelektronenkonzentration
x_{Me}	Konzentration der in einen Wirtgitter gelösten Metallkationen einer Dotierung
$x_{\ominus}$	Elektronenkonzentration
$x_{\oplus}$	Defektelektronenkonzentration
P_{O_2}	Partialdruck des Sauerstoffes
MWG	Massenwirkungsgesetz
A_{NiO}	Aktivität des NiO
A_{SnO_2}	Aktivität des SnO_2

ERSTER TEIL

I 1. Einleitung und Problemstellung

Nachdem in den Vierzigen Jahren der Begriff des elektronischen Faktors in der Metallkatalyse eingeführt wurde (1-4) und durch weitere Untersuchungen auch im Gebiet der halbleitenden Katalysatoren, und zwar sowohl der Oxyde (5-8) als auch der Metalle (9), seine experimentelle Bestätigung gefunden hat, zeichnete sich allmählich die Tendenz ab, auch kompliziertere katalytische Erscheinungen anhand des elektronischen Faktors zu erklären. Die Probleme der Chemisorption an Halbleitern wurden theoretisch diskutiert (10-12) und experimentell untersucht (13-19). Ferner wurden die Probleme der Mischkatalysatoren anhand von neuen Anschauungen wiederaufgenommen (20-27).

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde das Problem der katalytischen Aktivität des Chrom(3)oxyd- und Zinndioxyd-Mischkatalysators neu aufgenommen. Dieser Mischkatalysator besitzt im Gegensatz zum reinen Chrom(3)oxyd und reinen Zinndioxyd eine gute katalytische Aktivität für die Oxydation von Schwefeldioxyd (S. 8). Es erschien demnach interessant zu untersuchen, ob diese Aktivität auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Oxyden zurückzuführen ist.

Ziel unserer Untersuchungen war die Feststellung des Einflusses der Ladungsträgerkonzentration von dotierten Chrom(3)oxyd-Katalysatoren auf ihre katalytische Aktivität. Wir waren besonders daran interessiert festzustellen, ob eine geringfügige Dotierung mit Zinndioxyd die katalytische Aktivität des Chrom(3)oxyds ändern kann. Um eine Aussage über den Einbaumechanismus machen zu können, haben wir die katalytische Aktivität von mit NiO, Cu_2O, SnO_2 und TiO_2 dotierten Katalysatoren gemessen, Um die-

se Aussage möglichst eindeutig zu erhalten, wurden Leitfähigkeits- und Thermospannungsmessungen an verschiedenen Katalysatoren herangezogen.

I 2. Die früheren Untersuchungen

Der Chrom(3)oxyd-Zinndioxyd-Mischkatalysator wurde zuerst von WÖHLER u. MAHLA im Jahre 1852 erwähnt. 1854 wurde der Katalysator von TRUEMAN in England patentiert. PLÜDDEMAN führte um diese Zeit Tensionsmessungen an Chromsulfaten durch und stellte fest, dass ihre Zersetzung schon ab 300°C beginnt. In zwei amerikanischen Patenten (1204141/43, 1027044) der Firma Ellis Forster Co. wurde die sehr gute Aktivität dieses Mischkatalysators beschrieben, die eine Umsetzung über 90% schon bei 430° bis 490°C erlaubt. Die damals vorhandenen Pt-Katalysatoren waren sehr kostspielig und unbeständig gegenüber Vergiftungen, so dass man billige und beständige oxydische Katalysatoren suchte. Mit der Entwicklung der Vanadin-Katalysatoren wurde dieses Problem erfolgreich gelöst.

In den Jahren 1929 bis 1935 untersuchte NEUMANN (28, 29, 86-88) alle die damals bekannten oxydischen Katalysatoren für die SO_3-Synthese in vergleichenden Messungen unter gleichen apparativen Bedingungen. Diese Messungen bestätigen die sehr gute katalytische Aktivität des Chrom(3)-oxyds und des Zinndioxyds, trotz der kleinen Aktivität des Chrom(3)oxyds und der Inaktivität des Zinndioxyds. NEUMANN nahm an, dass die Aktivität aller dieser oxydischen Katalysatoren vom Valenzwechselmechanismus des Metallkations herrührt, der die Abgabe des Sauerstoffes vom Katalysator zum Substrat ermöglicht. Somit ist der Katalysator ein Sauerstoffüberträger. Für den Vanadinpentoxyd-Katalysator lautet der katalytische Mechanismus nach NEUMANN wie folgt:

$$V_2O_5 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3 + V_2O_4 \qquad (8,1)$$

$$V_2O_4 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons V_2O_5 \qquad (8,2)$$

Das Vorhandensein des Silbers beschleunigt den Oxydationsvorgang (Gl. 8,2), und aus diesem Grund besitzt Silbervanadat eine hervorragende Aktivität, die der Aktivität von Platin sehr nahe kommt. Nur etwas weniger aktiv hat sich bei den Untersuchungen von NEUMANN der Chrom(3)oxyd-Zinndioxyd-Katalysator erwiesen (maximale Ausbeute 93,3% d.Th. bei 475°C).

Schwefeldioxyd wirkt auf Zinndioxyd reduzierend und bildet Zinn(II)oxyd . Dieses beschleunigt die Reduktion des dreiwertigen Chroms und die Bildung von Chrom(II)sulfat. Chrom(2)sulfat wird durch Sauerstoff oxydiert unter Bildung von SO_3.

Um die gleiche Zeit wurde der Chrom(3)oxyd- und Zinndioxyd-Katalysator Objekt verschiedenartiger Untersuchungen, die von ADADUROW et al. (30-34) durchgeführt wurden. Diese Untersuchungen waren von technischer Natur, so dass sie praktisch keine Aussage über die Natur der Aktivität des Katalysators lieferten.

Im Jahre 1954 unterzog KAWAGUCHI (35) alle vorhandenen experimentellen Daten für die oxydischen Katalysatoren der SO_3-Synthese einer Analyse, um eine Beziehung zwischen den halbleitenden Eigenschaften und der katalytischen Aktivität herzustellen. Diese Aufgabe war sehr undankbar, da die vorhandenen Daten unter ungleichen Bedingungen erhalten wurden und ein Vergleich zu Irrtümern führen könnte. KAWAGUCHI nimmt aufgrund einer sorgfältigen Arbeit von CALDERBANK über SO_2-Oxydation an V_2O_5 (36) eine Akzeptorreaktion als geschwindigkeitsbestimmend a-priori für alle Katalysatoren an. Im Gegensatz jedoch zu CALDERBANK nimmt KAWAGUCHI an, dass die Aktivierung des O_2 geschwindigkeitsbestimmend ist (Gl. 9,1)

$$e + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons O^-_{chem} \qquad (9,1)$$

$$O^-_{chem} + SO_2 \rightleftharpoons SO_3 + e \qquad (9,2)$$

Dass eine derartige Verallgemeinerung zu Irrtümern führen kann, wurde von SCHWAB u. BLOCK (7, 8) sehr schön im Falle der CO-Oxydation bewiesen. Bei dieser Reaktion ist über NiO ein Donatorschritt und über ZnO ein Akzeptor-Schritt geschwindigkeitsbestimmend.

1956 haben KURIN et al. (37, 38) das System Chrom(3)oxyd-Zinndioxyd bei Temperaturen zwischen 350 und 600°C und bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht. Eine Reihe von Katalysatoren mit Zinndioxydgehalten von 0 bis 100% wurde geprüft. Von allen diesen Katalysatoren zeigten die mit ca. 2,4 und 34% Zinndioxydgehalt eine besondere Aktivität. Diese Maxima können durch die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden.

Im Laufe der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wurde von RIENÄCKER eine Arbeit über Mischkatalysatoren veröffentlicht, welche sich zum Teil mit dem System Cr_2O_3 + SnO_2 befasst. Eine besondere Aktivität (charakterisiert durch die Temperatur, bei der in gegebener Zeit ein Umsatz von 50% d.Th. erreicht wird) wurde im Bereich des überwiegenden SnO_2 gefunden und zwar für 10% Cr_2O_3-Gehalt. Jodometrische Bestimmung des O_2-Gehaltes gab eine mittlere Oxydationsstufe von Chrom von +4. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen haben gezeigt, dass ein Präparat mit 11% Cr_2O_3-Gehalt paramagnetisch ist und Chrom die Oxydationsstufe +4 aufweist. Präparate mit noch kleinerem Gehalt an Chromoxyd enthalten sechswertiges Chrom, und ihre katalytische Aktivität ist gering. Der Autor nimmt an, dass das normalerweise unbeständige vierwertige CrO_2 durch Einbau im Rutilgitter von SnO_2 stabilisiert wird und somit die katalytisch wirksame Komponente darstellt.

I 3. Strukturelle und magnetische Eigenschaften des Chrom(3)oxyds

Es gibt zwei kristallographische Modifikationen des Chrom-(3)oxyds. Das bekannte α-Chrom(3)oxyd ist rhomboedrisch, und das γ-Chrom(3)oxyd, von LAUBENGYER u. McGUNE (39) hydrothermal hergestellt, hat die Struktur eines defekten Spinells.

Cr als Element der Übergangsreihe besitzt eine nicht vollbesetzte M-Schale mit 5d-Elektronen der L-Schale und 1s-Elektron der N-Schale ($3a^5\ 4s^1$). Das Cr^{3+}-Kation hat demnach 3d-Elektronen. α-Chrom(3)oxyd ist antiferromagnetisch, d.h. dass das resultierende Spinmoment der 3d-Elektronen jedes Cr^{3+}-Kations antiparallel zu dem resultierenden Spin seiner benachbarten Cr^{3+}-Kationen gekoppelt ist. Diese antiferromagnetische Kopplung ist bis ca. 60°C vollständig, und das Chrom(3)oxyd ist bis zu dieser Temperatur diamagnetisch. Über 60°C wird die antiparallele Kopplung des Spins makroskopisch zerstört. Magnetische Messungen haben jedoch gezeigt, dass eine statistische mikroskopische Spinordnung (statistical short rang order of spins) (40) bis zu einer Temperatur von ca. 400°C erhalten bleibt (41).

R. DAVIS hat gezeigt (42), dass Cr^{3+}-Ionen von entgegengesetzten Spins eine Anziehung aufeinander ausüben, die im Achsenverhältnis der hexagonalen Zelle und im Volumen pro Sauerstoffatom zum Ausdruck kommt. DAVIS hat die kristallographischen Strukturen des Chrom(3)oxyds mit einer Reihe von isomorphen Oxyden z.B. α-Fe_2O_3, α-Al_2O_3 u.a. verglichen, die eine dichteste Kugelpackung der Anionen und die Kationen in Oktaederplätzen zwischen den Sauerstoff-Anionen aufweisen. Wegen der Formel des Cr_2O_3 sind im Gitter der Kationen 1/3 der Plätze unbesetzt und natürlich gleichmässig verteilt, so dass die

Kationen ein hexagonales Netz zwischen den Sauerstoffnetzen bilden. Diese Netzebenenfolge kann man als

$$A\ \frac{2}{3}\ C_1\ B\ \frac{2}{3}\ C_2\ A\ \frac{2}{3}\ C_3\ B\ \frac{2}{3}$$

andeuten. C_1, C_2, C_3 ist die Folge der Netzebenen der Kationen, die immer nur 2/3 der ihnen zustehenden Plätze besetzen.

Jedes Cr^{3+} hat als Nachbar 3 äquidistante Kationen auf der gleichen Kationennetzebene und eins in der nächsten Ebene, das näher als die anderen drei liegt. Die 2 Cr^{3+}-Kationen und die drei O^{2-}-Anionen liegen deswegen nicht auf den Ecken eines normalen Oktaeders. Diese Struktur wurde zuerst im α-Fe_2O_3 (Hämatit) und α-Al_2O_3 (Korund) von PAULING u. HENDRICKS (43) festgestellt. Das Vorhandensein von unbesetzten Plätzen im Kationenteilgitter erlaubt ein Nachrücken der O-Atome, wegen der elektrostatischen Abstossung der Kationen und dementsprechend eine Verminderung des Achsenverhältnisses c/a.

DAVIS ist der Meinung, dass die antiferromagnetische Kopplung der Spins eine Anziehung zwischen den Kationen ausübt, die die elektrostatische Abstossung vermindert und damit das Achsenverhältnis erhöht.

Messungen der kristallographischen Daten des α-Chrom(3)-oxyds (44) zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit dieser These. Unserer Meinung nach darf man, um ein richtiges Bild des Einflusses der antiferromagnetischen Kopplung auf das Achsenverhältnis c/a dieser Oxyde zu bekommen, die Fehlordnung nicht unberücksichtigt lassen. Die elektrostatische Abstossung der Kationen dieses Gitters nach PAULING wird unter Umständen im Falle von Kationenleerstellen (p-Leitung) mehr Einfluss auf das

Achsenverhältnis c/a haben als im Falle von Kationen in Zwischengitterplätzen (n-Leitung). Auf jeden Fall wurde aufgrund von verschiedenen Messungen vieler Autoren sowie unseren eigenen Messungen bestätigt, dass die Temperatur von 400°C einen Umwandlungspunkt gewisser Eigenschaften des Chrom(3)oxyds darstellt. Wir werden später nochmals darauf zurückkommen(S.74).

I 4. a) Die energetische Bänderstruktur der Festkörper

Die Verbreiterung der Energieniveaus der einzelnen Atome im Kristall wird durch die von der Quantenmechanik behandelte Resonanzaufspaltung erklärt. Demnach bewirkt die Kopplung zweier atomaren Systeme wegen der Energieresonanz eine Aufspaltung des energetischen Zustandes des Gesamtsystems in zwei neue diskrete Zustände. Je stärker die Kopplung der beiden Systeme ist, desto grösser ist die Energiedifferenz der neuen Zustände. Im Kristall mit N Atomen werden die höheren energetischen Zustände jedes Atomes in N Niveaus aufgespalten. Somit entsteht ein aus diskreten Bändern und Linien (innerste Niveaus nicht verbreitert) bestehendes energetisches Diagramm des Kristalls.

Nach dem Pauli-Prinzip kann jedes diskrete Niveau in einem Band maximal durch 2 Elektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung besetzt werden. Ein Stromtransport ist möglich, wenn Elektronen vom positiven zum negativen Pol wandern können. Diese Möglichkeit ist vorhanden entweder bei nicht vollbesetzten Bändern oder, wenn die von den Elektronen aufgenommene Energie ausreicht, um einen Sprung zu dem nächst höheren nicht vollbesetzten Band zu ermöglichen. Durch diese Merkmale wird die Bänderstruktur der Metalle und Isolatoren charakterisiert. Die Metalle (nicht vollbesetzte Bänder) können bei Zimmertemperatur den elektrischen Strom leiten. Die Isolatoren können durch die in einem elektrischen Feld aufge-

nommene Energie (der Grössenordnung von kT) den Strom nicht leiten; ihr oberstes besetztes Band ist voll; das nächste unbesetzte liegt 3 bis 10 eV höher. Auch durch thermische Anregung können praktisch keine Elektronen ins nächste unbesetzte Band(Leitfähigkeitsband) springen und so den elektrischen Strom leiten. Dadurch erklärt sich das Paradoxon, dass, obwohl alle Körper eine sehr grosse Anzahl von Elektronen enthalten, nicht alle den elektrischen Strom leiten können. Die Breite der Energiebänder und deren energetischer Abstand (verbotene Zone) hängen von dem Grad der Kopplung der atomaren Systeme im Kristall ab. Kleine interatomare Abstände bewirken eine starke Kopplung und dementsprechend eine starke Bänderverbreiterung oder unter Umständen eine Überlappung der Bänder. Dadurch ist die Gitterkonstante und die Bindungsart für den Abstand der Bänder und auch für den Leitungstyp massgebend. Isolatoren haben grössere Gitterkonstanten als Metalle.

Je nach der Struktur der Körper (sowohl die energetische als auch die kristallographische) können auch verbotene Zonen vorkommen, die kleiner als die verbotenen Zonen der Isolatoren sind. Durch Energieaufnahme (Erwärmung, Belichtung, Bestrahlung) können dann Elektronen vom vollbesetzten Valenzband zum nächststehenden leeren Band (Leitfähigkeitsband) springen und den elektrischen Strom leiten. Diese Körper gehören zu der Gruppe der elektronischen Halbleiter und werden Eigenhalbleiter genannt (die Leitung erfolgt durch eigene Ladungsträger). Bei einem Eigenhalbleiter wird der Strom sowohl durch die Ladungsträger im Leitfähigkeitsband als auch durch die Ladungsträger im Vanlenzband transportiert. BLOCH zeigte, dass der Leitfähigkeitsbeitrag eines fast vollbesetzten Valenzbandes formell mit dem Beitrag eines leeren Bandes, in dem die im Valenzband leeren Niveaus durch positive Ladungsträger (Defektelektronen) besetzt sind, gleichzusetzen ist.

Dadurch sind die positiven und negativen Vorzeichen der Hall-Spannung und der thermoelektrischen Kraft der Halbleiter theoretisch erklärt worden.

I 4. b) Das WILSON-Modell. Störleitung

Die obigen Ausführungen betreffen reine Substanzen. Durch gelöste Verunreinigungen wird die Periodizität des Kristallgitters gestört und die Struktur der Bänder beeinflusst (87-91). Wenn Atome von höherwertigen Elementen im Gitter gelöst sind, werden zur Bindung mit den benachbarten Gitteratomen nicht alle ihre Elektronen verwendet. Die übrigen Elektronen verschmieren sich in der Nähe des Fremdatoms. Ähnlich besitzen in ZnO gelöste, überschüssige Zn-Atome locker gebundene 4s-Elektronen, weil diese mangels Sauerstoff nicht mit den Valenzelektronen der Sauerstoffatome abgeschlossene Schalen bilden können. Es ist naheliegend, dass bei Aufnahme von Energie diese Elektronen viel leichter am Stromtransport teilnehmen können. Sie stehen in viel höheren energetischen Niveaus (Donatorenniveaus) als die Valenzelektronen, und zwar einige hundertstel bis zehntel eV unter dem Leitfähigkeitsband. Solche Halbleiter nennt man Überschussleiter oder n-Leiter, da der Stromtransport durch negative Ladungsträger stattfindet. Ihre Leitfähigkeit kann durch geringfügige Zusätze von Fremdatomen um etliche Zehnerpotenzen geändert werden.

Entsprechende Erscheinungen treten auch im Falle von Bor- oder Galliumatomen auf, die im Ge- oder Si-Gitter gelöst sind. Hier herrscht Mangel an Elektronen, der nach BLOCH als Überschuss von Defektelektronen aufgefasst werden kann. Den Bor- oder Gallium-Atomen fehlt ein Elektron für die Bindung mit den vier benachbarten Ge- oder Si-Atomen im Diamantgitter. Diese Elektronenlöcher können bei Energieaufnahme durch Elektronen von benachbarten Atomen gefüllt werden, die wiederum ihrerseits ein Elek-

tronenloch hinterlassen. Die energetischen Niveaus solcher Verunreinigungen (Akzeptorniveaus) befinden sich im Energiebandschema nur etwas höher als die obere Grenze des Valenzbandes. Durch verhältnismässig kleine Anregungsenergie können Elektronen des Valenzbandes die Akzeptorniveaus füllen und Defektelektronen im Valenzband erzeugen, die am Stromtransport teilnehmen. Ähnliche Akzeptorenniveaus sind im Energiebandschema z.B. von NiO vorhanden (Ni^{3+}). Wegen Sauerstoffüberschusses (oder vielmehr Ni-Unterschusses) sind Sauerstoffatome mit ungesättigten Valenzen d.h. Elektronenlöchern vorhanden. Solche Halbleiter werden Unterschuss- oder Defektelektronenleiter (p-Leiter) genannt, da der Stromtransport durch positive Ladungsträger bewerkstelligt wird.

I 5. a) Die Theorie der geordneten Mischphasen

Gleichzeitig zu der obenangedeuteten wellenmechanischen Bändertheorie wurden von WAGNER u. SCHOTTKY (92-94) nach statistisch thermodynamischen Überlegungen die allgemeinen Beziehungen über die Fehlordnungserscheinungen in geordneten Mischphasen entwickelt. Diese Theorie kann auch bei den Leitungsvorgängen an Halbleitern angewandt werden und erlaubt die Beschreibung der Einbauvorgänge von kleinen Beimengungen im Gitter des Wirtsoxydes (Dotierung) anhand des für den Chemiker anschaulichen Massenwirkungsgesetzes. Von dieser anschaulicheren Darstellungsweise werden wir sehr oft in dieser Arbeit Gebrauch machen und es ist daher notwendig, dass wir die Dotierungseffekte an Halbleitern im Rahmen dieser Theorie kurz beschreiben.

I 5. b) Nichtstöchiometrische Oxyde

Oxyde, die nicht stöchiometrisch gebaut sind, können im allgemeinen entweder Metallüberschuss (Sauerstoffunterschuss) oder Metallunterschuss (Sauerstoffüberschuss) aufweisen.

Diese Abweichung von der Stöchiometrie kann im Prinzip entweder von Ionen in Zwischengitterplätzen oder von Ionenleerstellen hervorgerufen werden. Aus sterischen und energetischen Gründen ist eine Fehlordnung aus Sauerstoffionen in den Zwischengitterplätzen auszuschliessen und in den meisten Fällen sind Kationen in den Zwischengitterplätzen oder Kationenleerstellen zu erwarten. Ein typischer Vertreter der ersten Gruppe von Oxyden, die man Metallüberschuss- oder Elektronen-Halbleiter (n-Leiter, n:negativ) nennt, ist das ZnO. Zn-Ionen in den Zwischengitterplätzen werden der Elektroneutralität halber von freien Elektronen im Kristall kompensiert. Diese Elektronen bewirken den Stromtransport und werden durch Dissoziation von Sauerstoffanionen des Kristalls erzeugt:

$$O^{--} \rightleftharpoons 1/2\ O_{2(g)} + 2\ \ominus \qquad (17,1)$$

Dieses Gleichgewicht ist im Falle von ZnO nach rechts verschoben. Durch Änderungen des O_2-Partialdruckes kann man die Gleichgewichtslage beeinflussen und dementsprechend die Fehlordnung des ZnO ändern.

Nach BEVAN u. ANDERSON (45) beruhen die Verhältnisse der Halbleiter auf echten thermodynamischen Gleichgewichten nur bei Temperaturen über $T_{s/2}$ (T_s: Schmelzpunkt in ^oK). Unterhalb dieser Temperaturen kann ein Platzwechselmechanismus z.B. Gleichung 17,1 nur an der Oberfläche stattfinden (Randschichterscheinungen).

Beim Einbau höherwertiger Metalloxyde z. B. MeO_2 im ZnO, werden Zn-Kationen durch Me^{4+}-Kationen von ihrem Platz verdrängt und somit zwei überschüssige positive Ladungen $Me\ddot{\ominus}$ (Zn^{2+}) im Kationenteilgitter erzeugt. Diese werden durch Erzeugung von Elektronen von einem O^{--} des MeO_2 nach Gleichung 17,1 kompensiert. Damit steigt die Anzahl der freien Elektronen und dementsprechend die Leitfähigkeit des ZnO. Die Einbaugleichung kann folgender-

massen formuliert werden:

$$MeO_2 \rightleftharpoons Me\ddot{o}\ (Zn^{2+}) + 2\ e + ZnO + 1/2\ O_{2(g)} \qquad (18,1)$$

Das verdrängte Zn^{2+} kann an die Oberfläche des Kristalls wandern und mit dem zweiten O^{--} des MeO_2 ein neues Molekül ZnO bilden. Das Gitter wird nach aussen erweitert. Umgekehrt wird bei der Dotierung von ZnO mit niedrigwertigen Metalloxyden z.B. Me_2O, eine überschüssige, negative Ladung $Me\bullet'(Zn^{2+})$ im Kationenteilgitter erzeugt. Der Elektroneutralität halber verschwinden Elektronen durch Verschiebung des Gleichgewichtes nach der linken Seite, und die Leitfähigkeit nimmt ab. Einbaugleichung:

$$Me_2O + 2\ e + 1/2\ O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ Me\bullet'(Zn^{2+}) + 2\ ZnO \qquad (18,2)$$

Die zwei Zn-Kationen, auf deren Platz die Me-Kationen eingebaut wurden, verlängern mit dem O^{--} des Me_2O und einem nach Gleichung 18,3 erzeugten O das Gitter des ZnO.

Typischer Vertreter der Metallunterschuss- oder Defektelektronenhalbleiter (p-Leiter, p:positiv) ist das NiO. Die überschüssigen Sauerstoffanionen werden durch Defektelektronen kompensiert, die durch das Dissoziationsgleichgewicht

$$1/2\ O_{2(g)} \rightleftharpoons O^{--} + 2\ \bullet \qquad (18,3)$$

erzeugt werden und den Stromtransport im NiO übernehmen. Die Gleichung 18,3 ist mit 17,1 gleichwertig. Beim p-Leiter ist das Gleichgewicht in der Richtung der O_2-Chemisorption und beim n-Leiter in der Richtung von O_2-Desorption verschoben.

Beim Einbau höherwertiger Metalloxyde z.B. MeO_2 in NiO, werden Ni^{2+}-Kationen durch Me^{4+}-Kationen von ihrem Platz verdrängt und somit zwei überschüssige, positive Ladungen im Kationenteilgitter erzeugt, $Me\ddot{o}\ (Ni^{2+})$.

Diese werden durch Verschiebung des Gleichgewichtes 18,3 nach der linken Seite (Gleichung 17,1) kompensiert, d.h. durch Dissoziation von O^{2-}-Anionen und Abnahme der Leitfähigkeit. Einbaugleichung:

$$MeO_2 \rightleftharpoons Me \ddot{\bullet} (Ni^{2+}) + NiO + 2\ominus + 1/2\ O_{2(g)} \qquad (19,1)$$

oder $$2\ominus + MeO_2 \rightleftharpoons Me \ddot{\bullet} (Ni^{2+}) + NiO + 1/2\ O_{2(g)} \qquad (19,2)$$

Die verdrängtem Ni^{2+}-Kationen können mit einem O^{--} des MeO_2 an der Oberfläche des Kristalls NiO bilden und das Gitter erweitern.

Beim Einbau von niedrigwertigen Metalloxyden wird Me_2O wird eine überschüssige, negative Ladung $Me\ \bullet'(Ni^{2+})$ im Kationenteilgitter erzeugt, die durch Erhöhung der Defektelektronenkonzentration (Chemisorption von O_2, Gleichung 18,3) und entsprechende Zunahme der Leitfähigkeit kompensiert wird. Einbaugleichung:

$$1/2\ O_2 + Me_2O \rightleftharpoons 2\ Me\ \bullet'(Ni^{2+}) + 2\ominus + NiO \qquad (19,3)$$

Die verdrängten Ni^{2+}-Kationen verlängern mit den erzeugten Sauerstoffanionen das Gitter des NiO, (eins von Me_2O und eins nach Gleichung 18,3).

I 5. c) Stöchiometrische Oxyde

Es gibt sehr wenige Oxyde, die Eigenhalbleiter sind. Solche Oxyde sind stöchiometrisch gebaut, und ihre Fehlordnung wird vom Gleichgewicht 17,1 oder 18,3 nicht beeinflusst. Die Fehlordnung ist vom Sauerstoffpartialdruck praktisch unabhängig. Bekannte Beispiele sind Kupfer(2)-oxyd (46-49), Chrom(3)oxyd (50-52) und $> 700^{\circ}$ Aluminiumoxyd (53,54). Die Eigenfehlordnung wird von der elektronischen Disproportionierung der Kationen verursacht, nach der allgemeinen Gleichung

$$2\ Me^{n+} \rightleftharpoons Me^{(n-1)} + + Me^{(n+1)} + \qquad (19,4)$$

oder $$\text{Null} \rightleftharpoons \ominus + \oplus \qquad (19,5)$$

Der Stromtransport wird sowohl von Elektronen als auch von Defektelektronen bewerkstelligt. Die Elektroneutralitätsbedingung ist hier:

$$x_{\ominus} = x_{\oplus} \qquad (20,1)$$

Beim Einbau eines höherwertigen Oxydes werden wieder im Kationenteilgitter überschüssige, positive Ladungen erzeugt, die wegen 17,1 durch Elektronen kompensiert werden.

Umgekehrt werden beim Einbau eines niedrigwertigen Oxydes überschüssige, negative Ladungen im Kationenteilgitter erzeugt und durch Defektelektronen kompensiert(18,3).

Die Eigentümlichkeit dieser Art von Halbleitern, gleichzeitig durch Elektronen und Defektelektronen den Stromtransport zu bewirken - Eigentümlichkeit, die durch das Bändermodell (S. 13) viel leichter verständlich wird - ergibt eine Zunahme der Leitfähigkeit bei jeder Dotierung, unabhängig von der Wertigkeit der dotierenden Substanz (55,56).

Zusammenfassend können wir über die Faktoren, die die Ladungsträgerkonzentration der halbleitenden Oxyde beeinflussen, folgendes sagen:

Nur bei reinen Eigenhalbleitern kann die Gasatmosphäre die Ladungsträgerkonzentration nicht beeinflussen. Bei reinen n- und p-Leitern und bei allen Arten von dotierten Halbleitern hängt die Änderung der Ladungsträgerkonzentration von der Dotierung und von der Gasatmosphäre ab.

Ein anderer wichtiger Einfluss der Gasatmosphäre ist ihr Einfluss auf die Löslichkeit der Dotierung, wie man es an jeder Einbaugleichung sehen kann. Darauf werden wir nochmals zurückkommen (S.22, 99, 101).

I 5. d) Leitungstyp des Chrom(3)oxyds

Die Erklärung der Eigenschaften der Oxyde der Übergangsreihe durch das Energiebändermodell führt zu mit dem Experiment nicht übereinstimmenden Ergebnissen. Die Kationen der Metalle der Übergangsreihe besitzen kein vollbesetztes 3d-Energieband und müssten daher nach dem Bändermodell metallische Leitfähigkeit aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Nach SCHOTTKY (48) ist bei diesen Halbleitern mit offenem Band eine Arbeit nötig, um ein Elektron von einem Kation zum anderen zu überführen. Um das Bändermodell auch auf diese Halbleiter zu erweitern, hat MORIN (117) im Falle von Fe_2O_3 und NiO das 3d-Energieband als in zwei sehr schmale 3d-Bänder aufgespalten betrachtet, von denen das eine besetzt und das andere leer ist. Durch die Arbeit, die man zur Überführung eines d-Elektrons vom besetzten d-Band zum unbesetzten d-Band benötigt, werden die Halbleitereigenschaften dieser Oxyde erklärt.

Dieses Modell wurde von FISCHER u. LORENZ (50-52) auf den Fall von Cr_2O_3 angewandt. Die experimentellen Ergebnisse können durch eine Eigenhalbleitung des Cr_2O_3 gedeutet werden.

Die Ladungsträger entstehen nach WAGNER (116) im Sinne der Gleichung :

$$2\ Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+} + Cr^{4+} \qquad (21,1)$$

Der Stromtransport findet sowohl im Leitfähigkeitsband (Cr^{2+}) als auch im Valenzband (Cr^{4+}) statt. Die elektrischen Eigenschaften sind vom Sauerstoffpartialdruck nahezu unabhängig.

Die Leitfähigkeits- und Thermospannungsmessungen von FISCHER u. LORENZ haben die Eigenhalbleitung von Chrom-

(3)oxyd über 1250°C bewiesen. Unterhalb dieser Temperatur wird der Eigenleitung ein Defektelektronen erzeugender Mechanismus überlagert. Demnach erscheint das Chrom-(3)oxyd bis 1250°C als ein p-Leiter ohne bedeutende Sauerstoffdruck-Abhängigkeit. Die Erzeugung der Defektelektronen wird den Verunreinigungen mit ca. 0,5 Mol % niedrigwertiger Metalloxyde zugeschrieben. Eine sehr wichtige Erscheinung konnte bei den Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen an mit TiO_2 und Cu_2O dotiertem Chrom(3)-oxyd von FISCHER u. LORENZ beobachtet werden. Die elektrischen Eigenschaften des dotierten Eigenhalbleiters waren von der Gasatmosphäre (Luft oder Argon) abhängig. Diese Autoren zeigten, dass diese Abhängigkeit auf den Einfluss der Gasatmosphäre auf die Löslichkeit der Dotierung im Chromoxydgitter zurückzuführen ist.

Diese Erscheinung ist für katalytische Untersuchungen von grosser Bedeutung und blieb bis jetzt unbeachtet. Es wäre nicht verwunderlich, wenn die Abweichung vieler katalytischen Erscheinungen der oxydischen Katalysatoren von der Halbleitertheorie dadurch erklärt werden könnten. Wir glauben, dass dies beim mit SnO_2 dotierten Chrom(3)oxyd-Katalysator (SO_2-Oxydation) der Fall ist.

Ein anderes Gebiet der Katalyse, die der Festkörperreaktionen und Umwandlungen durch gasförmige Katalysatoren (107) könnte eventuell von diesen Gedanken profitieren. Es scheint sehr plausibel, dass der Einfluss der Gasatmosphäre auf die Löslichkeit eines Festkörpers in einem anderen und die damit verbundene Änderung des Fehlordnungszustandes der festen Reaktionspartner den Grund für die Erhöhung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen den beiden Festkörpern in Gegenwart eines bestimmten Gases darstellt.

Die Einbaugleichungen der verschiedenen Dotierungen, die

wir im Chrom(3)oxyd vorgenommen haben, können nach den Ausführungen von S. 16-19 folgendermassen formuliert werden:

Dotierung mit TiO_2

$$TiO_2 + \oplus \rightleftharpoons Ti_{\bullet}^{\bullet}(Cr^{3+}) + 1/2\ Cr_2O_3 + 1/4\ O_{2(g)} \quad (23,1a)$$
$$\text{oder } TiO_2 \rightleftharpoons Ti_{\bullet}^{\bullet}(Cr^{3+}) + \ominus + 1/2\ Cr_2O_3 + 1/4\ O_{2(g)} \quad (23,1b)$$

Dotierung mit SnO_2

$$SnO_2 + \oplus \rightleftharpoons Sn_{\bullet}^{\bullet}(Cr^{3+}) + 1/2\ Cr_2O_3 + 1/4\ O_{2(g)} \quad (23,2a)$$
$$\text{oder } SnO_2 \rightleftharpoons Sn_{\bullet}^{\bullet}(Cr^{3+}) + \ominus + 1/2\ Cr_2O_3 + 1/4\ O_{2(g)} \quad (23,2b)$$

Dotierung mit NiO

$$NiO + 1/4\ O_2 \rightleftharpoons Ni_{\bullet}'(Cr^{3+}) + \oplus + 1/2\ Cr_2O_3 \quad (23,3)$$

Dotierung mit Cu_2O

$$Cu_2O + O_2 \rightleftharpoons 2\ Cu_{\bullet}'(Cr^{3+}) + 4\ \oplus + Cr_2O_3 \quad (23,4)$$

Demnach ist im Falle von Titandioxyd- und Zinndioxyddotierung eine Abnahme der Defektelektronenkonzentration (unter gleichzeitiger Abgabe von Sauerstoff) zu erwarten. Umgekehrt sagt die Theorie im Falle von Nickeloxyd- und Kupfer(1)oxyddotierung eine Zunahme der Defektelektronenkonzentration (unter Einbau von Sauerstoff) voraus.

I 6. a) Kontaktschicht zwischen Metall und Halbleiter

Beim Vergleichen der Energiebandschemata eines Metalles und eines Halbleiters wird als Nullpunkt der Energie das Potential des Vakuums angenommen. Es ergibt sich im allgemeinen bei diesen Vergleichen eine verschiedene Lage des chemischen Potentials der Elektronen im Metall und im Halbleiter. Wenn wir beide Körper in Kontakt bringen, werden durch einen kleinen Transport der Elektronen und Bildung einer elektrischen Doppelschicht die Energiebänder so verschoben, dass die Lage des chemischen Potentials

in beiden Körpern auf der gleiche Höhe liegt. Die bei der Bildung der elektrischen Doppelschicht entstehende Raumladung bewirkt eine Biegung der Energiebänder des Halbleiters, die letzten Endes von der Lage des chemischen Potentials in beiden Körpern abhängt. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die zur Erzeugung der Doppelschicht benötigten Ladungsträger von einer atomaren Schicht an der Oberfläche leicht hervorgebracht werden können (Konzentration der Leitungselektronen gleich Konzentration der Metallatome), müssen im Halbleiter die benötigten Ladungsträger von mehreren atomaren Schichten hervorgebracht werden, da nur die in energetischen Niveaus des Leitfähigkeitsbandes befindlichen Elektronen dazu verwendet werden können. Die Tiefe dieser Randschicht im Halbleiter liegt zwischen ca. 50 und 1000 A°.

I 6. b) Kontaktschicht zwischen Gas und Halbleiter

Ähnliche Zustände herrschen im Falle von Gas im Kontakt mit Halbleitern. In diesen Fällen konnten AIGRAIN u. DUGAS (10), HAUFFE u. ENGELL (11) und WEISZ (12) die Theorie von SCHOTTKY für den Kontakt zwischen Metall und Halbleiter anwenden. Für die Art der Ladung der Halbleiterrandschicht sind sowohl die Elektronenaffinität (Akzeptor) bzw. das Ionisationspotential (Donator) des Gases, als auch der Leitungstyp des Halbleiters massgebend.

Man unterscheidet folgende Fälle:

1) Akzeptorgas-Elektronenleiter

Wenn die beiden Partner in Berührung kommen, wird das Gleichgewicht durch die Gleichheit des chemischen Potentials erreicht (Abb. 1). Das an der Oberfläche des Halbleiters chemisorbiertes Gas G übernimmt Elektronen von den Donatorniveaus des Halbleiters. Damit wird eine Randschicht des Halbleiters positiv geladen,

die mit der chemisorbierten Schicht von G^-Molekülen eine elektrische Doppelschicht bildet. Die positive Randschicht behindert den weiteren Austritt der Elektronen vom Halbleiter. Dadurch sind der Chemisorption Grenzen gesetzt. Die Theorie ergibt eine Zahl von ca. 10^{12} chemisorbierten Gasteilchen pro cm^2 der Oberfläche. An der Oberfläche von Oxyden ist die Zahl der Gitterplätze in der Grössenordnung von 10^{15} cm^{-2} d.h. dass in einer solchen Chemisorption, bei der Ladungsträger vom Halbleiter abgenommen werden (depletive Chemisorption) ein Bedeckungswert der Oberfläche von weniger als 1% zu erwarten ist. In solchen Fällen scheiden die manometrischen Methoden aus. Man kann aber den Vorgang durch Verfolgung der Änderung der elektrischen Eigenschaften des Halbleiters messen.Die experimentellen Befunde stimmen grössenordnungsmässig mit der Theorie überein.

2) Donatorgas-Defektelektronenleiter

Durch Abgabe von Elektronen aus den physikalischsorbierten Gasmolekülen werden Akzeptorniveaus des Halbleiters besetzt (Abb. 2). Es bildet sich eine negative Randschicht im Halbleiter, die die weitere Abgabe von Elektronen behindert. Die Chemisorption ist auch hier depletiv.

3) Akzeptorgas-Defektelektronenleiter

4) Donatorgas-Elektronenleiter

In beiden Fällen wird eine Anreicherungsrandschicht im Halbleiter gebildet, die den Übergang von Ladungsträgern zwischen chemisorbierten Gasmolekülen und Halbleiter nicht behindert. Im Gegensatz zu den Fällen 1 und 2 wird der Halbleiter bei dieser Art von Chemisorption mit Ladungsträgern bereichert. Eine solche Chemisorption wird "kumulative" genannt und sie ist

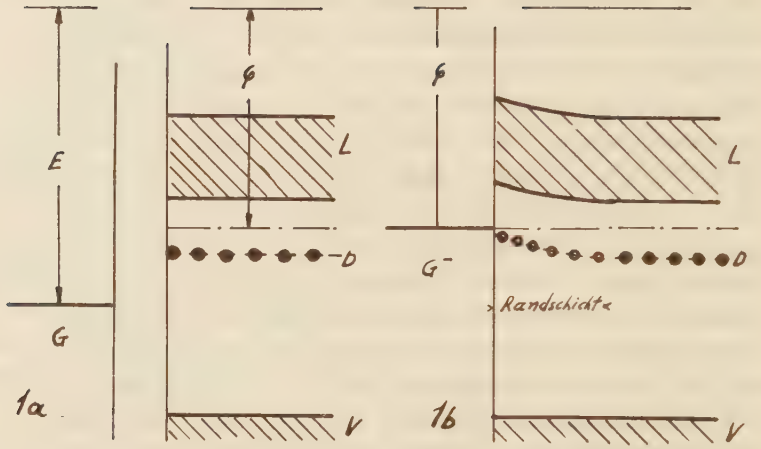


Abb. 1 : Schema der Energieniveaus eines Akzeptorgases und eines n-Leiters. 1a vor und 1b nach der Chemisorption. E:Elektronenaffinität des Gasmoleküls G.

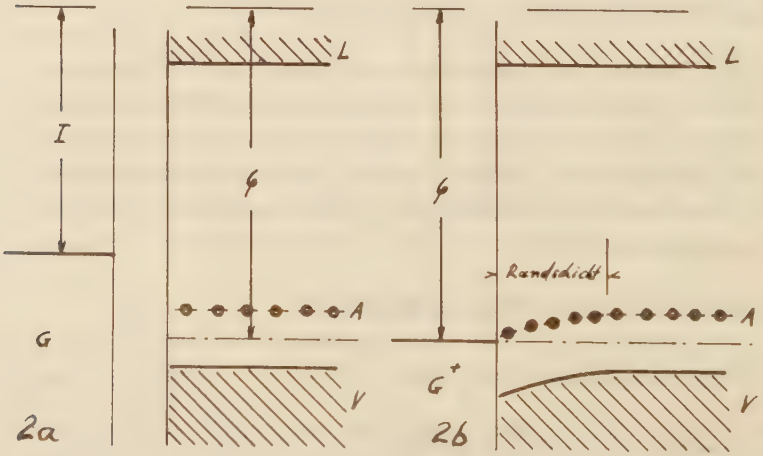


Abb. 2 : Schema der Energieniveaus eines Donatorgases und eines p-Leiters. 2a vor und 2b nach der Chemisorption. I:Ionisationspotential des Gasmoleküls G. : Abstand des chemischen Potentials der Ladungsträger vom energetischen Nullpunkt.

oft durch einen grossen Bedeckungsgrad der Oberfläche gekennzeichnet (S. 91). Ihre Grenzen sind durch die Bildung einer unimolekularen Schicht gegeben.

ZWEITER TEIL

II Messungen der Aktivität der Katalysatoren

Bei diesen Messungen waren wir hauptsächlich an die Aktivität der Katalysatoren bei einer Gaszusammensetzung von ca. 7% SO_2 und 93% O_2 interessiert. Viele Untersuchungen haben erwiesen, dass diese die optimale Gasmischung für die industriellen Reaktoren ist und deswegen wurden die bisherigen Untersuchungen hauptsächlich bei dieser Gaszusammensetzung unternommen.

Es wäre wünschenswert, wenn man die wahre AE der Reaktion messen könnte. Dies setzt jedoch die Kenntnis der Kinetik voraus. Für uns wäre interessanter einen Vergleich zwischen der katalytischen Aktivität und den elektrischen Eigenschaften von so vielen wie möglich dotierten Katalysatoren zu ziehen. Wir haben daher beschlossen, die Änderung des Umsatzes (SO_3) mit der Temperatur zu verfolgen.

II 1. a) Der apparative Aufbau

Für die Untersuchung der Änderung des Umsatzes mit der Temperatur scheint eine Strömungsapparatur geeignet, besonders wenn eine kinetische Hemmung von den Reaktionsprodukten zu erwarten ist. In allen den Fällen, bei denen bis jetzt die Kinetik der Reaktion

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad (28,1)$$

gemessen wurde, konnte man mit zunehmender Schwefeltrioxydkonzentration eine hemmende Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion feststellen (57-60). Nach BODENSTEIN u. FINK wird somit am Pt eine Reaktion des auftretenden SO_2 mit dem an den aktiven Zentren chemisorbierten O_2 angenommen. SO_3 wird mittelstark chemisorbiert und hemmt die Reaktion durch Verdrängung des Sauerstoffes.

II 1. b) Die Herstellung der Gasmischung

Sauerstoff und Schwefeldioxyd wurden aus Stahlflaschen entnommen. Jeder Gasstrom wurde getrennt einem Druckregler R zugeführt (Abb. 3). Das innere Rohr T des Druckreglers war aufgehängt und durch Veränderung seiner Höhe konnte eine beliebige Druckregelung erzielt werden. Der Aufhängedraht wurde auf eine Spule gewickelt, deren Achse mit einem Zeiger vor einer Scheibe mit Kreisteilung durch einen Kurbel gedreht werden konnte. Der Umfang dieser Spule war ca. 1 cm und auf der Scheibe konnte man Einstellungen des Zeigers erzielen, die bis 1/100 dieser Länge betrugen. Es war also möglich, Gasdrücke mit einer Genauigkeit von 0,1 mm Wassersäule einzustellen. Die eingestellten Gasdrücke zeigten ursprünglich kleine Schwankungen des Sollwertes. Ausführliche Analyse aller Fehlerquellen zeigte, dass diese Schwankungen von den Blasen des herausperlenden Gases hervorgerufen wurden, welche die Höhe der Wassersäule im Regler in ständiger Schwankung hielten. Durch Verbreiterung des Rohres R (Ø 40 mm) und spitzige Gestaltung des Endes des inneren Rohres T konnte man die eingestellten Druckwerte völlig konstant halten. Vor und nach dem Regler waren zwei Fallen A, die die Apparatur vom Eindringen des Reglerwassers bei eventueller plötzlichen Druckänderung schützen sollten. Nach diesen Fallen wurde jedes Gas in eine mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche B geleitet. Nach der Waschflasche folgte ein Riesenfeldscher Strömungsmesser C, der so gebaut war, dass man verschiedene Kapillaren verwenden konnte. Auf einer Millimeterpapierskala, die neben jedem Strömungsmesser befestigt war, konnte man die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in mm H_2SO_4-Säule ablesen. Aus diesen Daten und den Eichkurven der Strömungsmesser konnte man das Mischverhältnis der Gase und die Strömungsgeschwindigkeit der Mischung berechnen. Durch Drehen der Kurbeln K konnte man beliebige Mischverhältnisse von O_2 und SO_2 und jede Strömungsgeschwindigkeit der Mischung erzielen.

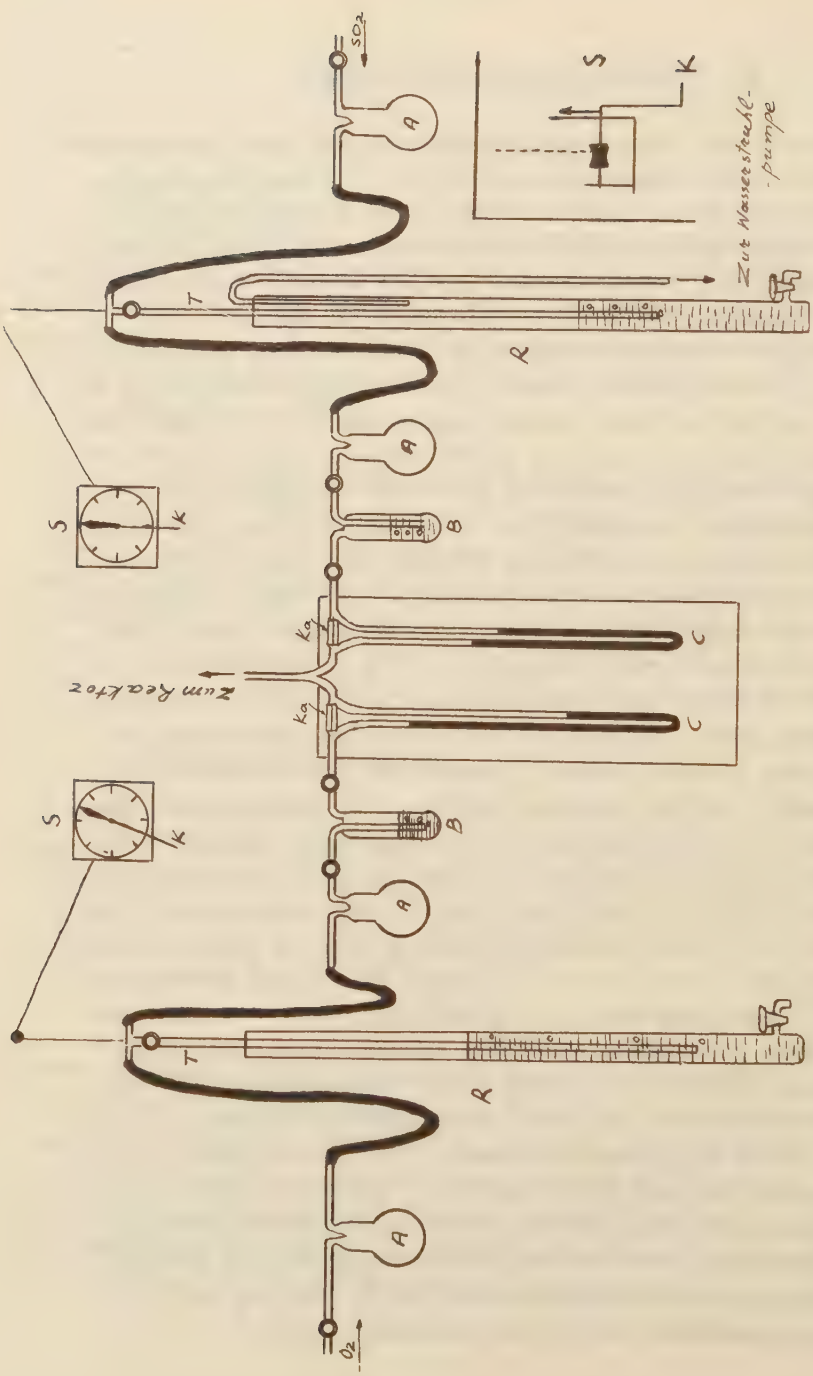


Abb. 3 : Apparatur zur kontinuierlichen Herstellung von O_2- und SO_2-Mischungen.

II 1. c) Reaktor und Titrationsteil

Die Gasmischung der gegebenen Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit wurde durch den Reaktor geleitet (Abb. 4). Durch den Hahn H_1 gelangt sie zu der Katalysatorpille K und dann den Hohlkörper HK umspülend, durch die Hähne H_2 und H_3 zu einer der Titrierfallen. In der Titrierfalle wurde das übriggebliebene SO_2 und der grösste Teil des SO_3 absorbiert.

Der übriggebliebene O_2 und der SO_3-Nebel wurden anschliessend durch das Rohr R zu einer starken Wasserstrahlpumpe geleitet, um schliesslich zum Kanalisationswasser geführt zu werden. Durch ein parallel zum Reaktor liegendes Rohr L konnte man beim Abschliessen der Hähne H_1 und H_2 und Öffnen der Hähne H_4 und H_5 die Gasmischung direkt zu einer der Titrierfallen leiten und ihren SO_2-Gehalt bestimmen. Die Temperaturmessung erfolgte mit dem Thermoelement Th.E. 1 direkt an der Katalysatorpille. Die Thermospannung wurde mit einem Diesselhorstkompensator und einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen. Als Thermopaar wurde NiCr-Ni verwendet. Um die Temperatur möglichst homogen um den Katalysator zu gestalten, wurde um den Reaktor ein Stück Rohr aus hitzebeständigem Stahl gelegt. Aus dem gleichen Grund wurden die Öffnungen des Ofenrohres mit zwei leicht abmontierbaren Erganringen+ A verschlossen, die die thermischen Konvektionsströmungen verhinderten. Für die Vorwärmung der Gase wurde das Rohr bis zum Erganring A_1 mit heizbarer Asbestkordel umwickelt (Abb. 4). Um eine Kondensierung des SO_3-Dampfes durch Einsaugen von Feuchtigkeit durch den Schliff S_2 und die Hähne H_2 und H_3 zu verhindern, die durch Ausscheiden von H_2SO_4-Tropfen den Strömungswiderstand des Reaktors ändern und

---

+ Keramische Masse hauptsächlich aus Magnesiumsilicat bestehend, die man auf der Drehbank leicht bearbeiten kann.

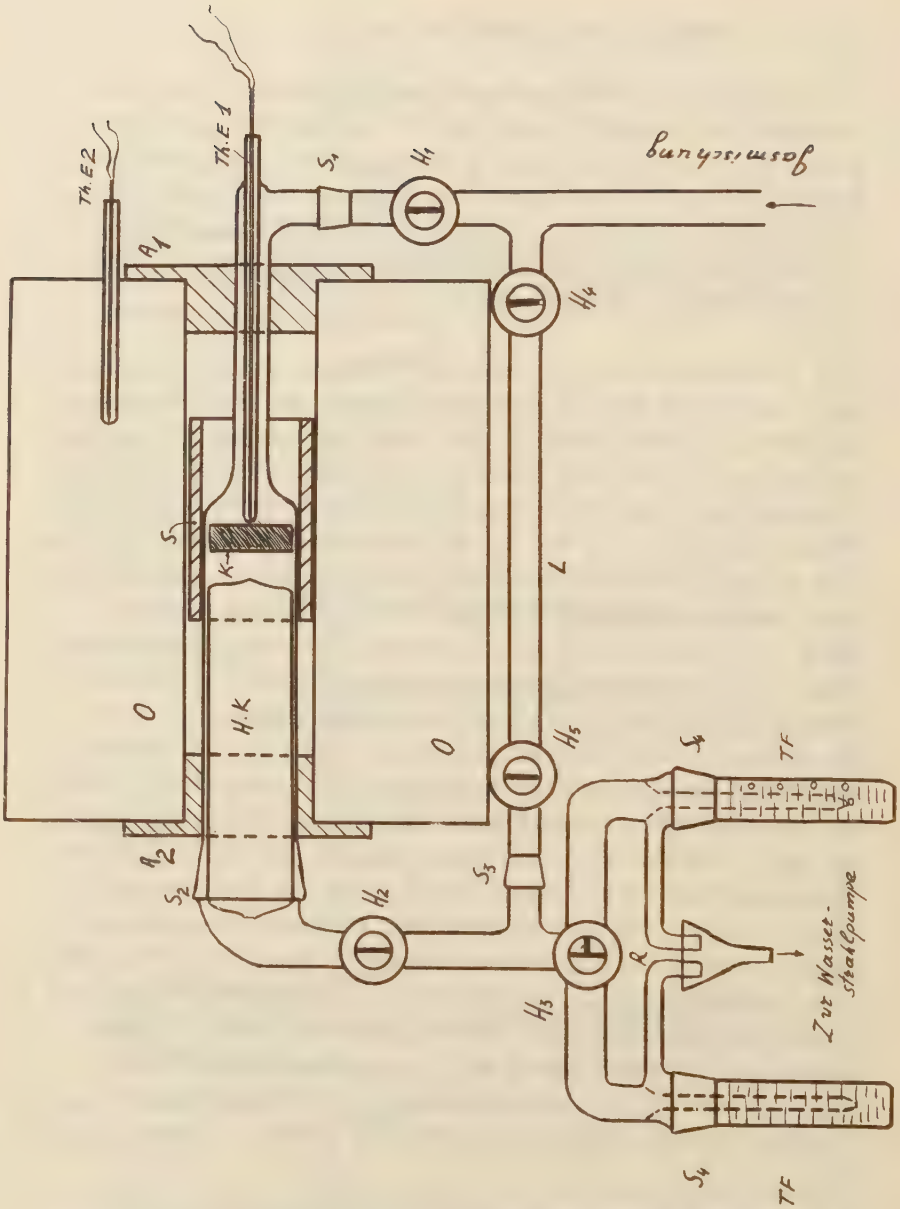


Abb. 4 : Reaktor und Titrationsvorrichtung für die katalytische SO_2-Oxydation.

durch Lösen des SO_2 die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte fälschen, wurde das Rohr vom Schliff S_2 bis zum Hahn H_3 mit gewickeltem Asbestkordel geheizt.

Wegen der Aggressivität des SO_3 und SO_2 konnte man kein Fett für das Abdichten der Schliffe und Hähne verwenden. Wir benützten dafür Schwefelsäure-Oleum oder nach BODENSTEIN u. FINK (57) feuchtes Phosphorpentoxyd p.a.+. Durch kräftige Stahlfedern wurden die Schliffe dicht zusammengehalten. Die grossen Spannungen und die hohen Temperaturen besonders beim Schliff S_2 erforderten eine sehr vorsichtige Handhabung der Apparatur. Besonders Temperaturänderungen in den mit Asbestkordel bewickelten Teilen des Reaktors haben sich als sehr gefährlich erwiesen.

Um den Raum des Reaktors so klein wie möglich zu gestalten, wurde nach der Katalysatorpille K ein evakuierter Hohlkörper HK in den Reaktor geschoben. Zwei winzige Wölbungen im Reaktorboden bewirkten, dass die Achsen des Hohlkörpers und des Reaktors zusammenfielen. Damit war zwischen Hohlkörper und Reaktorwand ein kleiner symmetrischer ringförmiger Raum für das Strömen der Gase frei. Dieser Raum war so gross, dass er gerade keinen merklichen Strömungswiderstand ausübte.

Der im elektrischen Ofen O befindliche Teil des Reaktors (zwischen Schliff S_1 und S_2) war aus Quarzglas geblasen und konnte bis ca. 1200°C erhitzt werden. Damit konnte man die Oberfläche des Katalysators von Gasen grösstenteils befreien.

+ Letzteres darf besonders bei katalytischen Problemen nach LUX (61) nur in reinster Form verwendet werden, da bei nicht reinen Präparaten die Gefahr der Phosphinentwicklung besteht. Das techn. P_2O_5 enthält niedrige Phosphoroxyde, die mit Wasser niedrige Phosphorsäuren abgeben, die dann unter Disproportionierung und Abgabe von PH_3 zerfallen.

II 1. d) Die Temperaturregelung

Die Oxydation von Schwefeldioxyd ist eine exotherme Reaktion

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 21{,}9\ \text{kcal} \qquad (34{,}1)$$

Eine kleine Erhöhung der Temperatur im gut isolierten Reaktor ruft eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervor, die nach obiger Gleichung mit der Entwicklung von mehr Wärme verbunden ist. Diese neue Wärmemenge kann von der gut isolierten Umgebung nicht schnell absorbiert werden und erhöht die Temperatur des Katalysators. Damit erhöht sich weiter die Reaktionsgeschwindigkeit, die wiederum neue Wärmeentwicklung hervorruft usw. Wir haben es praktisch mit einem Verstärker von thermischen Schwankungen zu tun. Aus diesem Grund konnten wir bei den ersten Messungen keine Reproduzierbarkeit erzielen. Wir haben ursprünglich gedacht, dass vielleicht der Katalysator während der Reaktion altert. Nach langwierigen Messungen konnten wir jedoch feststellen, dass sich bei manchen Katalysatoren diese Erscheinung mit den thermischen Schwankungen überlappt und ein ganz kompliziertes Bild ergibt. Bei anderen Katalysatoren jedoch haben nur die thermischen Schwankungen die Messergebnisse verändert. Die Anwendung eines Fallbügelreglers, der die Temperatur durch ein direkt auf der Ofenwicklung liegendes Thermoelement Th.E. 2 (Abb. 3) (zur Ausschaltung der thermischen Trägheit des Ofens) regelte, konnte die thermischen Schwankungen auf den Bereich von $\pm$ 2°C beschränken. Die Messungen haben jedoch ergeben, dass eine grössere Genauigkeit erforderlich war. Wir haben uns daher entschlossen, einen Proportional-Regler im Sinne der von WITTIG u. KEMENY(63-65)mitgeteilten Anordnung zu bauen, die eine Temperaturkonstanz bis 1/500°C erlaubt. In unserem Fall konnten wir natürlich mit einem einfachen Regler auskommen, der dann bei der grossen thermischen Trägheit des Ofens und den exothermen Eigenschaften unserer Reaktion eine Temperaturkonstanz bis 1/10°C erlaubte.

II 2. Die Vorbereitung der Katalysatoren

a) Herstellung von Cr_2O_3: Grundsubstanz für die Herstellung der Katalysatoren ist das Chrom(3)oxyd, Cr_2O_3. Diese Substanz befindet sich in p.a.(pro analysi) Reinheit nicht im Handel. Wir haben Chrom(3)oxyd nach BEVAN u. ANDERSON (45) durch thermische Zersetzung des im Handel in p.a. Reinheit erhältlichen Chromsäureanhydrids CrO_3 hergestellt. Chromsäureanhydrid wurde 2 Stunden bei 150°C in einem Strom von trockener, gefilterter Luft getrocknet. Dann wurde die Temperatur erhöht und für 2 Stunden auf 150°C gehalten. Schliesslich wurde die Substanz 3 Stunden auf 450°C erhitzt. Das auf diese Weise hergestellte Chrom(3)oxyd war dunkelgrün und ergab ein Röntgenbeugungsspektrum mit nicht sehr scharfen Linien.

Aus dieser Grundsubstanz haben wir zwei Gruppen von Katalysatoren bereitet: Katalysatoren bei 950°C und Katalysatoren bei 1400°C gesintert. Wegen der grossen Unterschiede zwischen der Herstellungstemperatur des Cr_2O_3 und der Sinterungstemperatur der Katalysatoren konnte man kaum annehmen, dass die Art der Durchführung der thermischen Zersetzung des Chrom(6)oxyds einen Einfluss auf die Fehlordnung der bei hoher Temperatur gesinterten Katalysatoren haben kann. Wir haben daher einige Katalysatoren einfacher bereitet: Chrom(6)oxyd wurde in einem grossen Porzellantiegel im Simon-Müller-Ofen fast bis zur Schmelztemperatur (ca. 250°C) erhitzt. Diese Temperatur wird mit einem Fallbügelregler konstant gehalten, bis das ganze CrO_3 schmilzt und gleichzeitig zersetzt wird. Wenn nämlich die Substanz zuerst geschmolzen wird, bildet sich bei der Zersetzung eine schwammähnliche Masse, die mit fortschreitender Zersetzung fest wird. In den Löchern dieser Masse befindet sich immer noch CrO_3, das dann bei der weiteren Zersetzung grossen Druck erzeugt und den Tiegel zur

Explosion bringen kann. Nach Beendigung der Zersetzung wurde die Temperatur langsam bis auf ca. 900°C erhöht und eine Stunde konstant gehalten. Das auf diese Weise hergestellte Cr_2O_3 war hellgrün und gab ein Röntgenbeugungsspektrum mit sehr scharfen Linien. Diese Substanz, bei 1400°C 4 Stunden lang gesintert, hatte die gleiche Farbe, das gleiche Röntgenbeugungsdiagramm und die gleiche katalytische Aktivität wie das nach BEVAN u. ANDERSON hergestellte Cr_2O_3, wenn es bei 1400°C 4 Stunden lang gesintert wurde.

b) Die Dotierungssubstanzen: Zinn(4)oxyd wurde aus Sn-Metall (p.a. Reinheit) durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure hergestellt (118). Reines granuliertes Sn (p.a.) wurde in einer Porzellankasserole mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (D=1,410) übergossen und längere Zeit im Wasserbad unter mehrmaligem Zusatz von frischer Säure erhitzt. Der gebildete pulverförmige Niederschlag von β-Zinnsäure wurde mehrfach mit kaltem, destilliertem Wasser digeriert und auf dem Filter gründlich gewaschen. Nach Trocknung wurde der Niederschlag in einem Simon-Müller-Ofen auf 900°C erhitzt.

Nickeloxyd wurde durch thermische Zersetzung von $NiCO_3$ (p.a.) gewonnen (Merck). Für die Dotierung mit Titandioxyd und Kupfer(1)oxyd wurden Handelspräparate höchster Reinheit verwendet (Riedel de Häen).

c) Die Dotierung : Chrom(3)oxyd wurde mit den für die verschiedenen Dotierungen benötigten Oxydmengen zuerst in einer Achatschale gründlich gemischt und dann in einer Achatkugelmühle über Nacht gemahlen. Von der Oxydmischung wurden in einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 30 atm Pastillen gepresst. Für die kinetischen und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen war der Durchmesser der Pastillen 13 mm und die Länge ca. 5 mm. Für die Messungen der Thermokraft wurden Pastillen mit

einer Länge von ca. 20 mm gepresst, so dass man eine grosse Temperaturdifferenz längst der Pille erzeugen konnte. Die Raumerfüllung der bei 1400°C gesinterten Pastillen war ca. 45%.

II 3. Die Durchführung der Messungen

II 3. a) Die Eichung der Strömungsmesser

Die Eichung des O_2-Strömungsmessers wurde mit einer Gasbürette vorgenommen. Man leitete durch den Strömungsmesser einen durch den Druckregler konstant gehaltenen Sauerstoffstrom und füllte damit während einer gegebenen Zeitdauer die Gasbürette unter Atmosphärendruck. Auf diese Weise kann man sehr einfach die Gasmenge bestimmen, die in der gegebenen Zeit durch den Strömungsmesser durchgeflossen ist. Fehler bei der Bestimmung dieser Menge können besonders am Anfang und am Ende der Messung unterlaufen, indem man das Niveaugefäss nicht so bewegt, dass sich der Flüssigkeitsspiegel in der Gasbürette und im Niveaugefäss auf gleicher Höhe befindet. Man kann diese Fehler jedoch vermeiden, indem man eine genügend lange Bürette verwendet und die Messungen während mehrerer Zeitintervalle durchführt. Die vorwiegend am Anfang und Ende des Experimentes vorkommenden Fehler werden durch die Anzahl der Zeitintervalle dividiert. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Messungen und Ermittlung eines Mittelswertes beträgt der Fehler nicht mehr als 1,0%. Abb. 5 zeigt die Eichkurve des O_2-Strömungsmessers.

Die Eichung des Schwefeldioxyd-Strömungsmessers musste titrimetrisch vorgenommen werden. Sie bereitete Schwierigkeiten wegen des kleinen SO_2-Gehaltes der verwendeten Gasmischung und der kleinen Strömungsgeschwindigkeit (3,28 cm^3 SO_2/min). Es wurde ein sehr empfindlicher Strömungsmesser (enge und lange Kapillare) verwendet, der durch Titration des in der Titrierfalle des Reaktors (Abb. 3) absorbierten Schwefeldioxyds geeicht wurde.

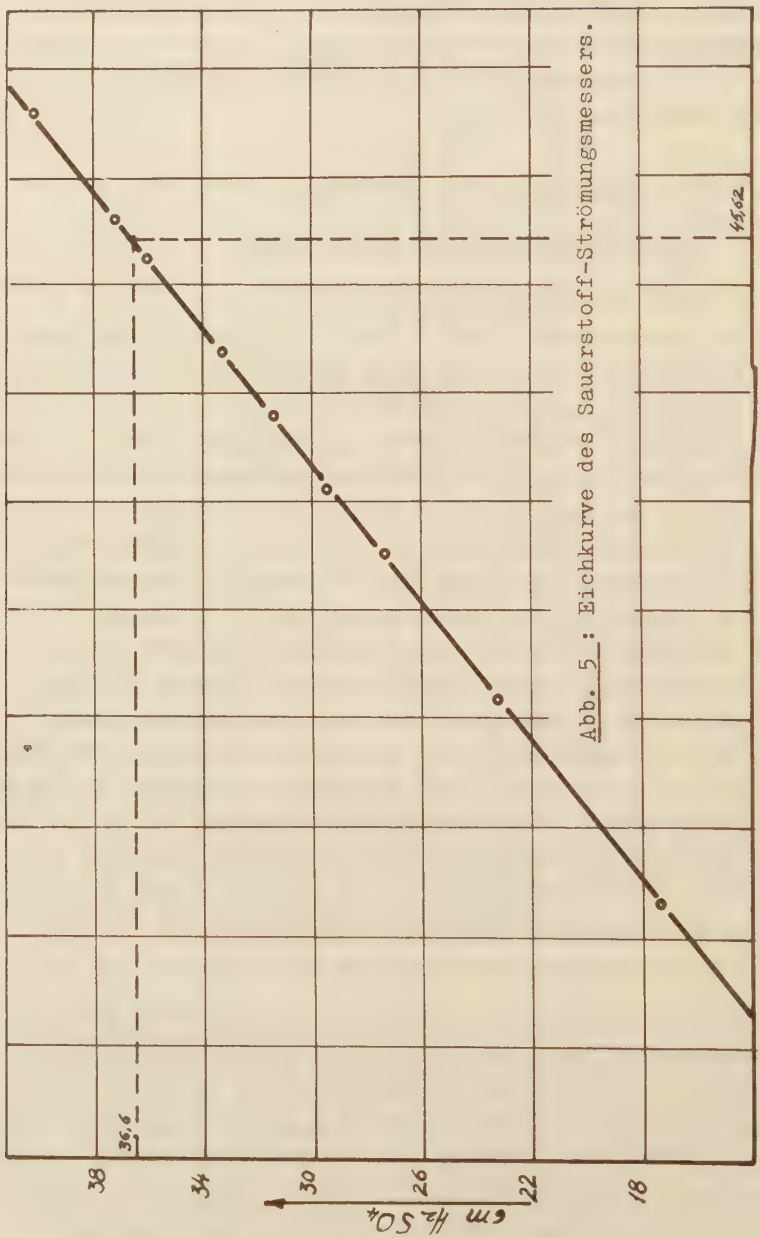


Abb. 5 : Eichkurve des Sauerstoff-Strömungsmessers.

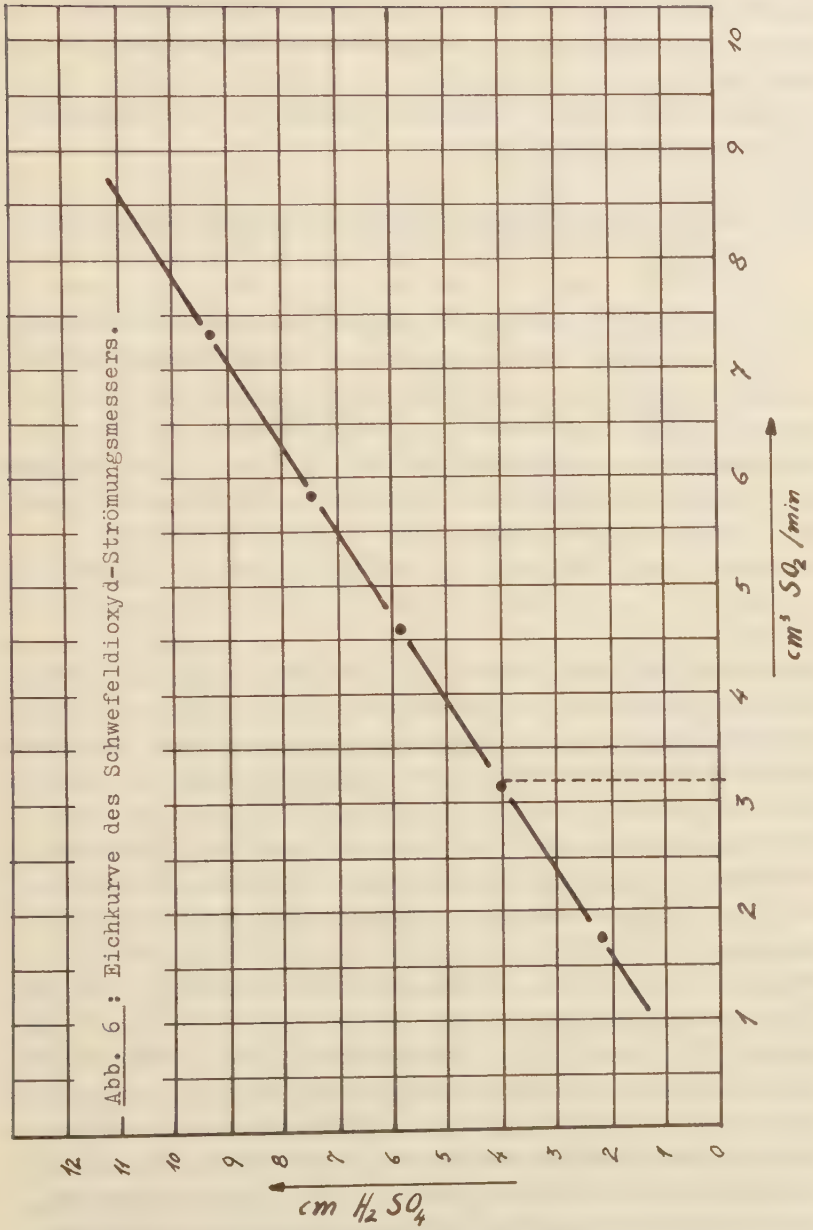


Abb. 6 : Eichkurve des Schwefeldioxyd-Strömungsmessers.

Dadurch war auch gesichert, dass keine Diskrepanz zwischen der Eichung des Strömungsmessers und der Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes der Gase im Reaktor auftreten konnte. Abb. 6 zeigt die Eichkurve des Schwefeldioxyd-Strömungsmessers.

II 3. b) Die Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes der Gase

Die kinetische Verfolgung der Oxydation von Schwefeldioxyd erweist sich vom Standpunkt der zur Messung geeigneten physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Reaktanten und Reaktionsprodukte als nicht einfach. In dem bei uns gemessenen Partialdruckbereich der Gase haben wir eine Gaskomponente (Sauerstoff) in grossem Überschuss und verhältnismässig kleine Mengen der andere Gaskomponente (Schwefeldioxyd 7%) und des Reaktionsproduktes (Schwefeltrioxyd).

Wir haben uns entschlossen, auf die Verfolgung von Sauerstoff zu verzichten und haben versucht, die Reaktion durch die Änderung des Schwefeldioxydgehaltes der Gase vor und nach dem Reaktor zu verfolgen. Eine gleichzeitige Messung des Schwefeltrioxydgehaltes der Gase nach stattgefundener Reaktion hätte einen Sinn, wenn man sich einer einfachen Methode bedienen könnte. Dies war jedoch nicht der Fall, da die chemischen Eigenschaften des Schwefeldioxyds und Schwefeltrioxyds recht ähnlich sind und eine schnelle Trennung der beiden Gase unmöglich war. Für die gleichzeitige Verfolgung der Änderungen dieser beiden Gase könnte man natürlich ihre physikalischen Eigenschaften heranziehen (z.B. UV-Spektrum oder Dielektrizitätskonstante u.a.), der dafür benötigte Aufwand aber wäre dann zu gross gewesen und läge ausserhalb den Grenzen der für diese Arbeit bereitstehenden Mittel. Die Gefahr, dass man durch die Verfolgung nur einer Gaskomponente, Nebenreaktionen oder andere chemische Vorgänge nicht berücksichtigt,

war infolge des einfachen und bekannten Chemismus dieser Reaktion nicht vorhanden.

Wir haben viele chemische Reaktionen des Schwefeldioxyds untersucht, um die für eine kinetische Untersuchung geeignete zu finden. Unter der Entfärbung der Kalziumpermanganat- und Kalziumchromat-Lösungen der REICH-Reaktion, der Farbreaktion von Schwefeldioxyd mit Fuchsinformaldehydlösung nach ATKIN (66) und der Jodidjodat-Reaktion in Gegenwart von kleinen Mengen schwefliger Säure nach PATTERSON u. MELLON (67)

$$JO_3^- + J^- + 3H_2SO_3 \rightleftharpoons J_2 + 3SO_3^{--} + 3H_2O$$

haben wir uns nach einer Reihe von Vorversuchen (66a, 67a, 67b) zunächst für die REICH-Reaktion entschlossen.

Eine Reihe von Titrierfallen (Abb. 3) wurden mit einer bekannten Jod-Lösung und 2 Tropfen Stärkelösung bis zur gleichen Höhe gefüllt. Ein kleiner Stabmagnet (6 mm Länge) in Teflonhülse, der in die Fallen getaucht wurde, konnte mit einem durch einen elektrischen Motor parallel zu dem Boden der Titrierfalle sich drehenden Stabmagneten in schnelle Umdrehung gebracht werden und dadurch die Flüssigkeit in der Falle kräftig rühren. Durch Messung der Zeit, in der die Jodlösung der Falle entfärbt wurde, konnte man bei gegebener Jodmenge der Lösung den Schwefeldioxydgehalt der durch die Falle perlenden Gasmischung bestimmen. Die Methode war elegant und schnell und erschien zunächst für unseren Zweck sehr geeignet. Bei der Zusammenstellung der Eichkurve des SO_2-Strömungsmessers durch Titration von verschiedenen Gasmischungen hat sich jedoch herausgestellt, dass bei gleichbleibendem Schwefeldioxyd-Gehalt dieser Mischungen und bei Änderung des Sauerstoff-Gehaltes die Titration verschiedene Werte ergibt, und zwar erscheint es, als ob mit steigendem Sauerstoffgehalt der Mischung auch der Schwefeldioxydgehalt ansteigt.

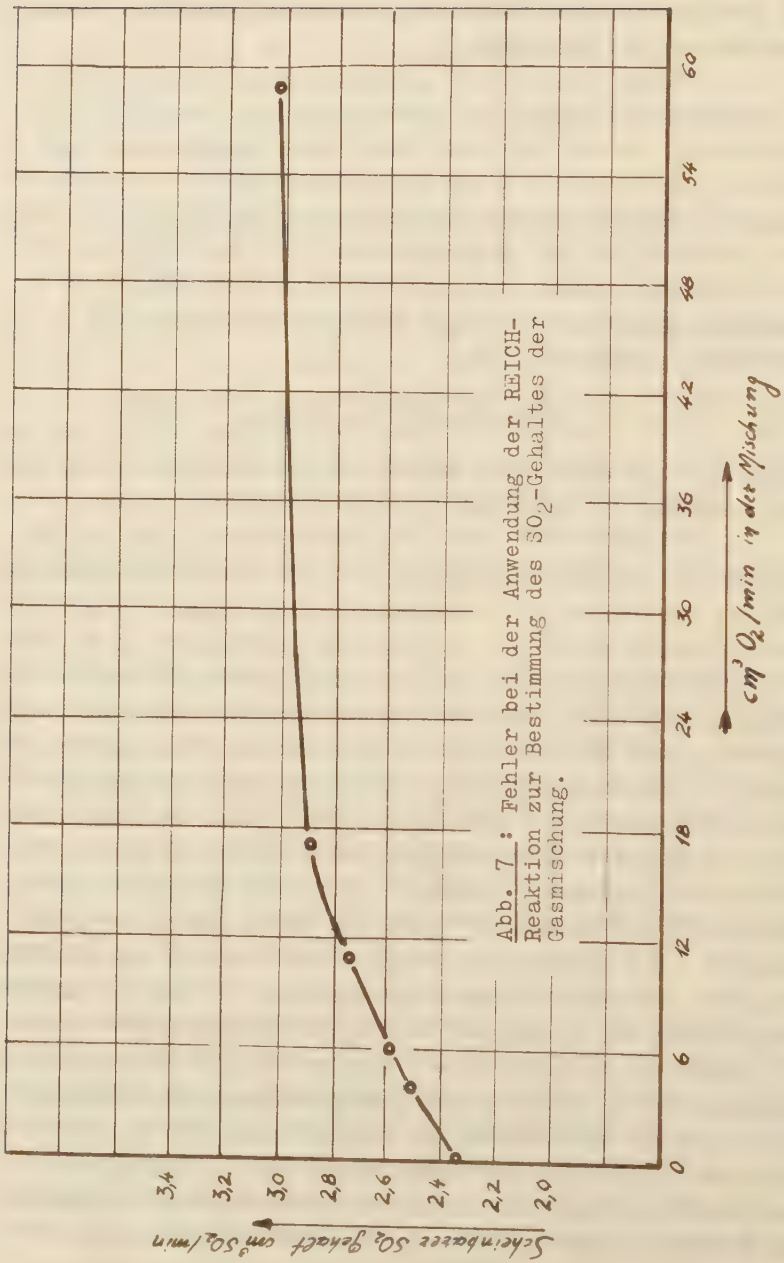


Abb. 7: Fehler bei der Anwendung der REICH-Reaktion zur Bestimmung des SO_2-Gehaltes der Gasmischung.

Nach Ausschalten aller anderen möglichen Fehlerquellen hat sich herausgestellt, dass mit steigender Strömungsgeschwindigkeit grössere Mengen von Jod mitgeführt werden und dementsprechend die Entfärbungszeit der Jodlösung kleiner wird. Dies kann die Ergebnisse der Titration bis zu 20% fälschen. Abb. 7 zeigt die Änderung der SO_2-Titrationswerte mit steigendem O_2-Gehalt und zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der Mischung.

Nach diesen Ergebnissen haben wir die Möglichkeit untersucht, das Schwefeldioxyd in verdünnten alkalischen Lösungen zu absorbieren und jodometrisch zu bestimmen. Eine Reihe von Arbeiten in der älteren Literatur beschäftigt sich mit diesem Problem (68-71), Wir haben folgende Methode verwendet: Die Titrierfallen wurden mit einer 10%igen NaOH-Lösung mit einem 5%igen Glycerin-Gehalt beschickt. Glycerin wurde verwendet, um eine weitere Oxydation des Schwefeldioxyds zu vermeiden (72, 36). Während einer bestimmten Zeitspanne wurde die Gasmischung durch die Falle geleitet. Der Inhalt der ersten Falle wird quantitativ in einen Messkolben gebracht und mit destilliertem Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. Mit einem Teil dieser Lösung wird eine Bürette gefüllt und eine mit H_2SO_4 angesäuerte Jod-Lösung titriert. Es muss selbstverständlich darauf geachtet werden, dass erstens während der Absorption der Gase die Lösung in der Falle alkalisch bleibt, so dass eine quantitative Absorption des Schwefeldioxyds gewährleistet werden kann und zweitens während der Titration der Jodlösung die Flüssigkeit im Erlenmayerkolben stets sauer bleibt, so dass eine Entfärbung von Jod durch Alkali unter Bildung von J^- nicht möglich ist. Die Möglichkeit der SO_3-Bestimmung war in einem anderen Teil der Flüssigkeit der Falle nicht vorhanden, da ein Teil des Schwefeltrioxyds in Form eines SO_3-Nebels vom Sauerstoff mitgeführt wurde.

Versuchsreihen mit immer gleichem Gehalt von Schwefeldi-

oxyd und verschiedenen Sauerstoffanteilen der Gasmischung haben konstante Werte ergeben.

II 3. c) Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Wenn eine solche Gasmischung durch die Falle TF der Abb.3 geleitet wird,so dass a cm^3 SO_2/min die Falle passieren, dann enthält die Falle nach t Minuten a·t cm^3 SO_2 in Form von Na_2SO_3 gebunden. Diese Menge gebundenes SO_2 wird auf 100 cm^3 verdünnt. Durch A cm^3 davon werden B cm^3 $\frac{N}{10}$ J_2 titriert. Mit 100 cm^3 könnten dann B · $\frac{100}{A}$ cm^3 $\frac{N}{10}$ J_2 titriert werden. Diese Menge ist äquivalent a·t cm^3 SO_2. Es ist also

$$a\ cm^3\ SO_2 \text{ äquiv. } B\ \frac{100}{At}\ cm^3\ \frac{N}{10}\ J_2$$

d.h. dass mit a cm^3 SO_2-Gehalt der Gasmischung B $\frac{100}{At}$ cm^3 $\frac{N}{10}$ J_2 pro Minute titriert werden können.

Gemäss Gleichung

$$Na_2SO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2\ HJ$$

kann man mit 0,1 Mol J_2, 0,05 Mol SO_2 und mit 1 cm^3 $\frac{N}{10}$ J_2 $5\cdot10^{-5}$ Mol SO_2 titrieren. Wir haben daher

$$a = 5\cdot10^{-5}\cdot \frac{B \cdot 100}{At}\ \text{Mol } SO_2/\text{min}.$$

Die Differenz des SO_2-Gehaltes vor und nach dem Reaktor liefert die während der Reaktion verbrauchte Menge von SO_2 oder die umgesetzte Menge von SO_3.

$$K' = a_1 - a_2 = 5\cdot10^{-3}\left[\frac{B_1}{A_1t_1} - \frac{B_2}{A_2t_2}\right]\ \text{Mol } SO_2/\text{min}$$

$$K' = 5\cdot10^{-3}\left[\frac{B_1}{A_1t_1} - \frac{B_2}{A_2t_2}\right]\ \text{Mol } SO_3/\text{min}$$

Die in den Abb. 9-18 aufgetragene RGK ist in mg SO_3/min

ausgedrückt. K'(Mol SO_3/min) = 0,03075·10^{-5} K (mg SO_2/min).

Unsere Messungen wurden mit einem SO_2-Gehalt der Gasmischung a_1 = 15,0·10^{-5} Mol SO_2/min = 21,89·15,0·10^{-5} l SO_2/min, d.h. a_1 = 3,28 cm^3 SO_2/min durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt der Gasmischung betrug 45,62 cm^3/min (Abb. 5). Die Strömungsgeschwindigkeit der Gasmischung über den Katalysator war 48,82 cm^3/min, und die prozentuale Zusammensetzung 7,2% SO_2 und 92,8% O_2.

Wir haben am Anfang jeder Messreihe durch drei Versuche den konstanten Wert des SO_2-Gehaltes der Gasmischung a_1 ermittelt. Dafür wurden die Gase durch die Hähne H_4 und H_5 des Rohres L in eine der Fallen TF (Abb. 3) geleitet. Während einer Messung wurden solche Blindversuche gewöhnlich 2mal durchgeführt. Die Konstanz der Gaszusammensetzung wurde durch die präzise Druckregelung und den konstanten Ausschlag der Strömungsmesser gewährleistet.

Nach der Ermittlung des a_1-Wertes wurden die Hähne H_4 und H_5 geschlossen und die Hähne H_1 und H_2 aufgemacht. Somit wurden die Gase erst über den Katalysator und dann durch eine Titrierfalle geleitet.

II 4. Diskussion der kinetischen Messungen

II 4. a) Die Aktivierungsenergie

Abb. 8 zeigt die Änderungen des Umsatzes (mg SO_3/min) mit der Temperatur. Man sieht sofort, dass die Dotierung starke Änderungen der Aktivität des Chrom(3)oxyds hervorruft. SnO_2-, Cu_2O- und NiO-Dotierung verbessern die Aktivität, im Gegensatz zu der TiO_2-Dotierung.

Wenn man den gemessenen Umsatz logarithmiert und gegen $\frac{1}{T}$ 10^3 aufträgt, erhält man die Geraden der Abb. 9 - 18.

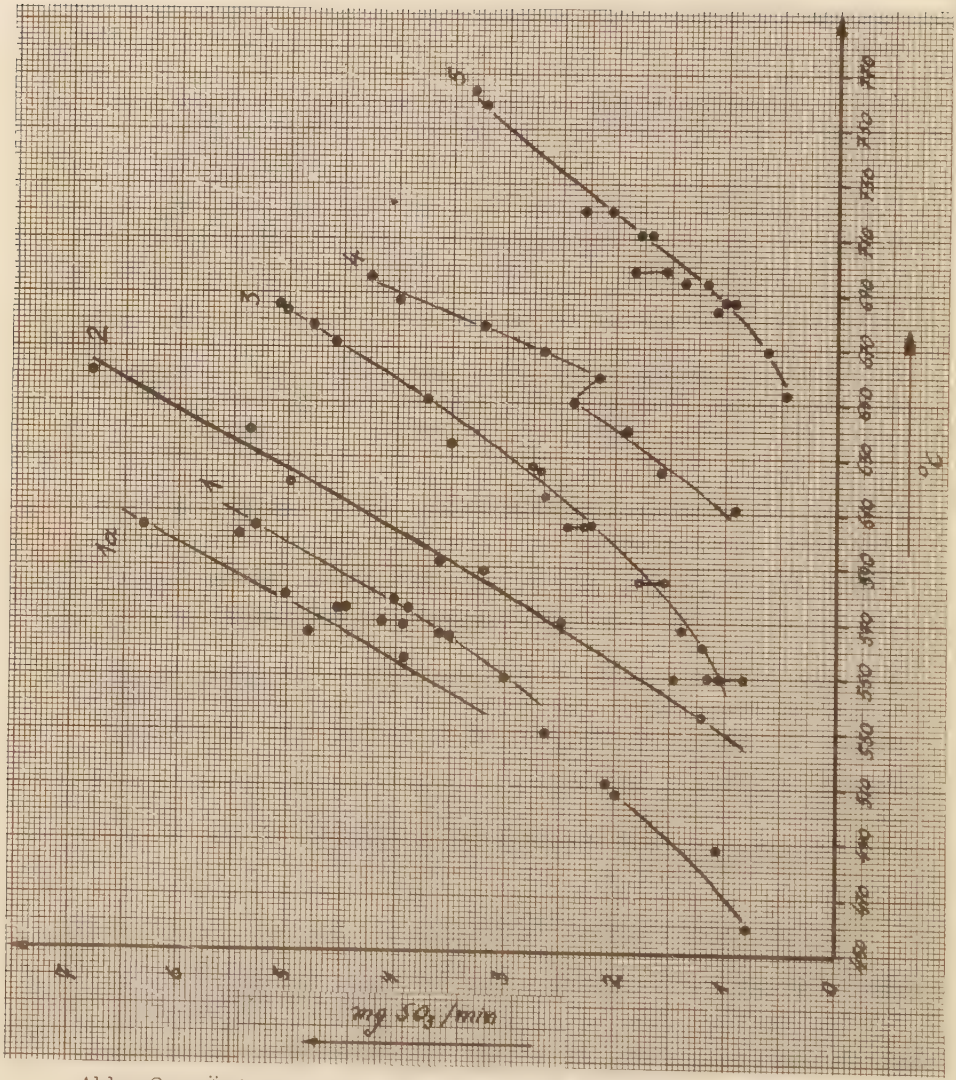


Abb. 8 : Änderung des Umsatzes (mg SO_3/min) mit der Temperatur (°C).
Kurve 1 : Cr_2O_3 mit SnO_2-Dotierung.
Kurve 1a: Einfahren des obigen Katalysators.
Kurve 2 : Cu_2O-Dotierung.
Kurve 3 : NiO-Dotierung.
Kurve 4 : "reines" Cr_2O_3.
Kurve 5 : TiO_2-Dotierung.

Es scheint also, dass zwischen Umsatz und RGK eine Proportionalität besteht. Diese Tatsache ist nicht erstaunlich angesichts der vermutlich komplizierten Kinetik der Reaktion (Gleichgewichtsreaktion mit Hemmung der Produkte). Es ist möglich, dass sich die verschiedenen kinetischen Faktoren soweit gegenseitig aufheben, dass eine Linearität des logK gegen $\frac{1}{T}$ K°resultiert.

Die auf diese Weise berechnete AE kann ohne weiteres keine absolute physikalische Bedeutung beigemessen werden. Dieser Wert drückt wahrscheinlich sowohl die Chemisorptionswärme des SO_2 und O_2 als auch die Hemmung der Produkte aus.

Die laut den Geraden der Abb. 9-18 berechneten AE-Werte werden auf Tabelle 1 zusammengefasst. Man kann diese AE-Werte als Vergleichswerte für die Aktivität der verschiedenen dotierten Chrom(3)Oxyde anwenden; dabei nimmt man an, dass die Kinetik bei den verschiedenen Katalysatoren ähnlich ist.

II 4. b) Kinetische Betrachtungen

Wir haben zuerst die AE der Reaktion über Cr_2O_3 und Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2 (bei 950°C gesintert) gemessen (Abb. 9).

Cr_2O_3 zeigt einen ganz unstettigen Verlauf der AE der SO_2-Oxydation. Bis 440°C hat die Reaktion eine AE von 39,4 kcal/Mol. Von 440°C bis 455°C fällt die AE auf ca. 5,8 kcal/Mol. Von 455 bis 509°C steigt die AE wieder auf ca. 39,7 kcal/Mol, um dann bis zum Gleichgewicht (bei ca. 552°C) auf einen Wert von 5,5 kcal/Mol zu sinken. Diese krasse Änderung der AE muss den Transportvorgängen zugeschrieben werden, und zwar einer Porenverarmung, wo die Porendiffusiongeschwindigkeit bestimmend ist. Diese Erscheinung ist oft eingehend diskutiert (73-75) und von THIELE (76) unter vereinfachenden Annahmen quantitativ behandelt worden. Für eine einzelne Pore, die nicht voll-

TABELLE 1

AE kcal/Mol	Katalysator (gesintert bei 1400°C)	Temperatur-Bereich
31,3	Cr_2O_3	660° - 696°C
34,8	Cr_2O_3	610° - 650°C
46,5	Cr_2O_3 + 1,9 Mol % TiO_2	653° - 764°C
18,0	Cr_2O_3 + 1,05 Mol % NiO	550° - 684°C
19,65	Cr_2O_3 + 1,26 Mol % Cu_2O	536° - 661°C
14,7	Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2	530° - 610°C
(33,4)	Cr_2O_3 + 0,11 Mol %	450° - 529°C
16,1	SnO_2	
26,7	Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2	620° - 710°C
17,3	Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2	560° - 617°C

AE kcal/Mol	Katalysator (gesintert bei 950°C)	Temperatur-Bereich
(5,5)	Cr_2O_3	509° - 550°C
39,7	Cr_2O_3	455° - 509°C
(5,8)	Cr_2O_3	440° - 455°C
39,5	Cr_2O_3	420° - 440°C
(3,9)	Cr_2O_3 + 1 Mol % SnO_2	490° - 590°C
19	Cr_2O_3 + 1 Mol % SnO_2	440° - 490°C

ausgenützt wird und eine raumbeständige Reaktion (d.h. Reaktion ohne Molenzahländerung) I. Ordnung ist die Geschwindigkeit proportional zu der Wurzel der RGK und dadurch beträgt der messbare Temperaturkoeffizient der Reaktion nur noch die Hälfte des wirklichen Koeffizienten. Bei einer Änderung der Molzahl während der Reaktion kann nach Abschätzung von THIELE die obige Rechnung um ± 30% verändert werden. In unserem Fall tritt im Bereich der Porenverarmung eine AE auf, die q/6 beträgt. Nach THIELE müsste man eine Porenverarmung von q/3 im Falle einer nullten Ordnung erwarten.

VAN KREVELEN (77) hat darauf aufmerksam gemacht, dass bei porösen Katalysatoren eine noch kompliziertere Erscheinung eintreten kann, die unseren Ergebnissen sehr verwandt erscheint. Im Bereich, wo der Umsatz klein ist, messen wir die normale AE q. Bei höheren Temperaturen wird der Umsatz grösser, und die Reaktionspartner gelangen in die Poren mit veränderter Konzentration. Die Diffusion ist geschwindigkeitsbestimmend. Man misst q/2 als AE. Bei höherem Umsatz können die Reaktionspartner nicht mehr in die Poren hineindiffundieren, und nur die Oberfläche nimmt an der Reaktion teil. In diesem Bereich messen wir wieder die AE q. Bei höheren Temperaturen wird der Umsatz höher und die Diffusion in der Gasphase geschwindigkeitsbestimmend, so dass die AE auf den niedrigen Temperaturkoeffizienten der Diffusion absinkt.

In unserem Fall erscheint tatsächlich zweimal die volle AE (ca. 40 kcal/Mol) aber im Bereich der Porenverarmung messen wir nur q/6. Im gleichen Bereich tritt, wie wir später sehen werden (S. 74), eine magnetische Umwandlung im Cr_2O_3 ein, die eventuell einen Einfluss auf die gemessene AE haben hann.

Von dieser Messung ist uns klar geworden, dass wir einen weniger porösen Katalysator herstellen oder mit einem

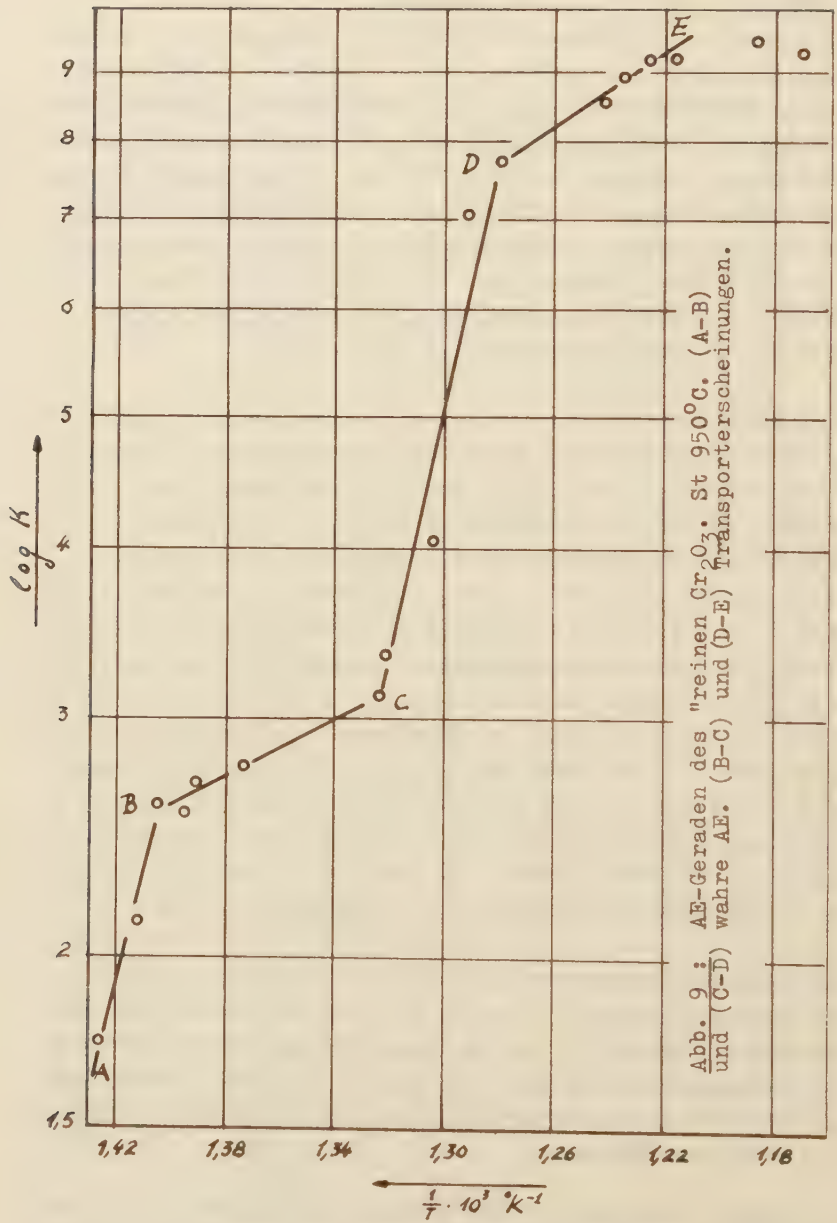


Abb. 9: AE-Geraden des "reinen Cr_2O_3". St 950°C. (A-B) und (C-D) wahre AE. (B-C) und (D-E) Transporterscheinungen.

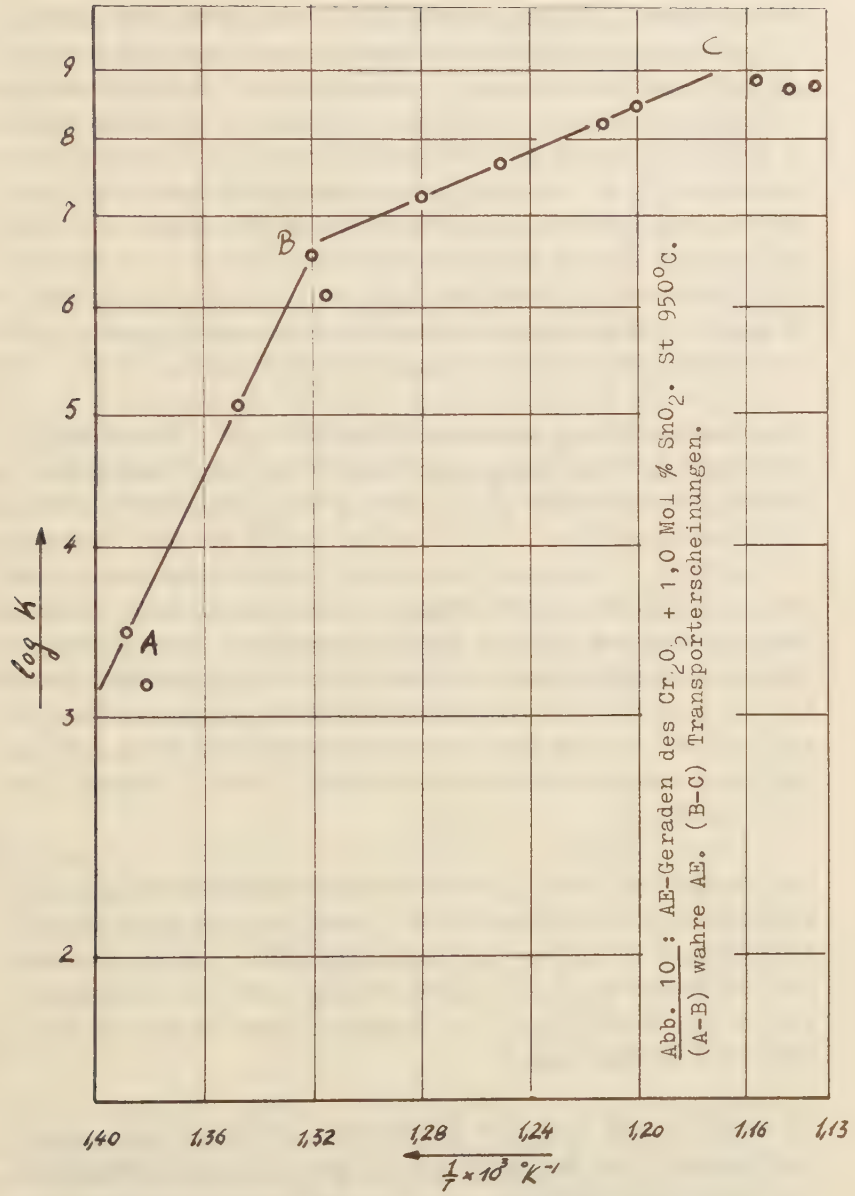


Abb. 10 : AE-Geraden des Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2. St 950°C.
(A-B) wahre AE. (B-C) Transporterscheinungen.

höheren Gehalt an SO_2 in der Gasmischung arbeiten mussten, um unbehindert von den Transportvorgängen messen zu können. Ein höherer Gehalt an SO_2 würde jedoch grössere Umsätze bedeuten, die bei einer exothermen Reaktion grosse Schwierigkeiten bei der Temperaturregelung bereiten würden (S. 34). Damit wir daher möglichst ungestört von den Temperaturschwankungen messen konnten, haben wir uns für weniger poröse Katalysatoren entschlossen. Ausserdem sind die meisten bisher vorliegenden Untersuchungen mit 7% SO_2 + O_2-Mischungen durchgeführt und ein Vergleich mit unseren Ergebnissen würde daher leichter sein.

Um einen Vergleich zwischen reinem und mit 1 Mol % SnO_2 dotiertem porösen Cr_2O_3 doch durchführen zu können, haben wir die AE von Cr_2O_3 + 1 Mol % SnO_2 (bei 950°C) über 450°C gemessen (Abb. 12). Bis ca. 490°C beträgt die AE 19 kcal/Mol; wir haben also eine Herabsetzung der AE von 50%. Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstante ist natürlich in einem kleinen Temperaturbereich schwer; man sieht jedenfalls, dass beim dotierten Cr_2O_3 die RGK grösser ist und das der Kompensationseffekt eintritt. Über 450°C, d.h. bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ist die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend. Die AE beträgt nur 3,9 kcal/Mol.

Die AE der bei 1400°C gesinterten Katalysatoren zeigt auch starke Dotierungseffekte. Wenn man den stationären Zustand der Katalysatoren berücksichtigt, treten Änderungen (zwischen Cr_2O_3 + 1,9 Mol % TiO_2 (Abb. 15) und Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 (Abb. 12, Geraden 3 und 5) der AE von über 30 kcal/Mol ein.

In Abb. 18 sind alle die gemessenen AE-Kurven zusammen gezeichnet. Die Erhöhung der AE wird von einer Erhöhung des Temperaturbereiches, bei dem der Katalysator aktiv ist, und von einer Verminderung der RG begleitet. Wenn man die AE-Kurve des Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 bis auf

730°C ($\frac{1}{T}\,10^3 = 1{,}0$) extrapoliert, bekommt man eine RGK = 11,5 mg SO_3/min. Bei gleicher Temperatur beträgt die RGK für den Cr_2O_3 + 1,9 Mol % TiO_2-Katalysator ca. 2,0 mg SO_3/min. Bei einer Verminderung der AE bis zu 60% tritt eine Vervierfachung der RGK ein. Mit anderen Worten übt die Änderung der Ladungsträgerkonzentration des Katalysators einen grossen Einfluss auf seine Aktivität aus.

Wie man aus Abb. 18 sehen kann, würden sich die AE-Geraden bei Extrapolierung mit wenigen Abweichungen an einem Punkt treffen. Diese Erscheinung , die "Theta-Beziehung" oder der "Kompensationseffekt" genannt, wurde zuerst von CONSTABLE angedeutet (78) und von SCHWAB (79), CREMER (80) und CREMER, SCHWAB (81) durch die Einführung der "charakteristischen" Temperatur zum ersten Male theoretisch interpretiert.

Wie sich an einer Fülle von experimentellem Material in der Zwischenzeit erwiesen hat (73), ist der Häufigkeitsfaktor der Arrheniusschen Gleichung $K = H \cdot \exp \frac{-q}{RT}$ keine Konstante sondern eine Funktion der AE q

$$H = a \cdot \exp \frac{q}{h}$$

Wenn man die Konstante h durch $R\theta$ (R = Gaskonstante) ersetzt, ergibt sich:

$$H = a \cdot \exp \frac{q}{R\theta} \qquad (53{,}1)$$

und

$$K = a \cdot \exp \frac{-q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right)$$

Diese Gleichungen gelten, wenn man die AE ähnlicher Katalysatoren für die gleiche Reaktion, oder ähnlicher Substrate über dem gleichen Katalysator vergleicht. Bei der charakteristischen Temperatur hat die Reaktion über verschiedenen Katalysatoren die gleiche Geschwindigkeit K = a.

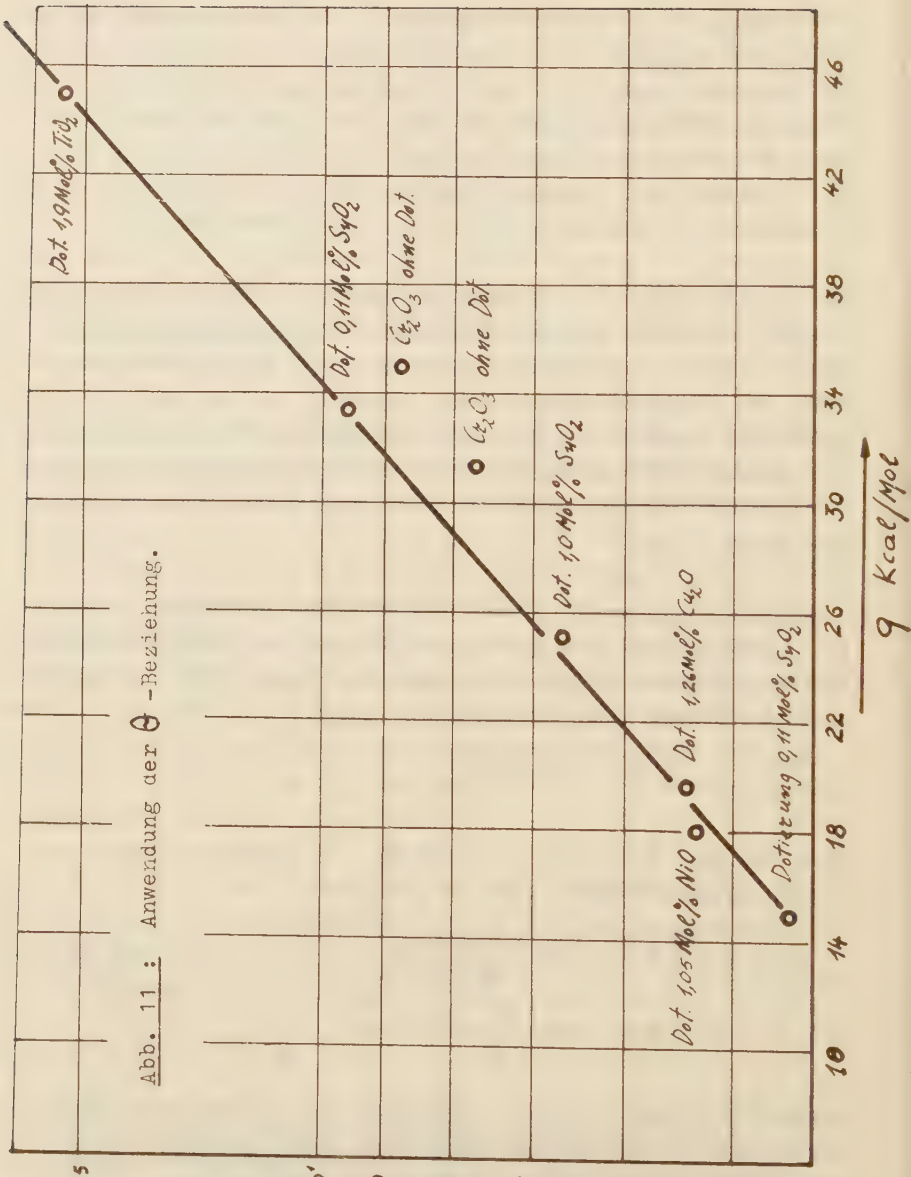


Abb. 11 : Anwendung der Θ-Beziehung.

Wenn man Gleichung 53,1 logarithmiert, wird

$$\log H = \log a + \frac{q}{R \cdot \theta \cdot 2{,}303}$$

oder $$\log H = a' + \frac{q}{4{,}574 \cdot \theta} \qquad (55{,}1)$$

Wenn man log H gegen q einträgt, muss sich eine Gerade ergeben.

Abb. 11 zeigt tatsächlich, dass die Punkte eine Gerade bilden. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Kinetik der Reaktion in einem solchen Fall fast die gleiche über den verschiedenen Katalysatoren ist.

ADADUROW et al. (83) haben die Gültigkeit der θ-Beziehung für die SO_2-Oxydation über verschiedenen Oxyden beobachtet.

SCHWAB u. CREMER (81) haben der charakteristischen Temperatur den Sinn einer Herstellungstemperatur der aktiven Zentren des Katalysators, die oft mit der Sinterungstemperatur des Katalysators zusammenfällt, beigemessen.

Von Gleichung 55,1 ergibt sich

$$\theta = \frac{q_1 - q_2}{4{,}574 \, (\log H_1 - \log H_2)}$$

und für q_1, H_1 von Cr_2O_3 + 1,9 Mol % TiO_2 und q_2, H_2 von Cr_2O_3 + 1,26 Mol % Cu_2O (Tabelle 1) berechnen wir

$$\theta = \frac{25{,}4 \cdot 10^3}{4{,}574 \cdot 5{,}16} = \frac{25{,}4 \cdot 10^3}{23{,}6} = 1085^\circ K$$

$$\text{d.h.} \quad \frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} \, 10^3 = 0{,}964^\circ K^{-1}$$

$$\theta = 812^\circ C$$

Diese Temperatur liegt nur für den mit TiO_2 dotierten Katalysator nahe am Messbereich. Sie ist für die übrigen

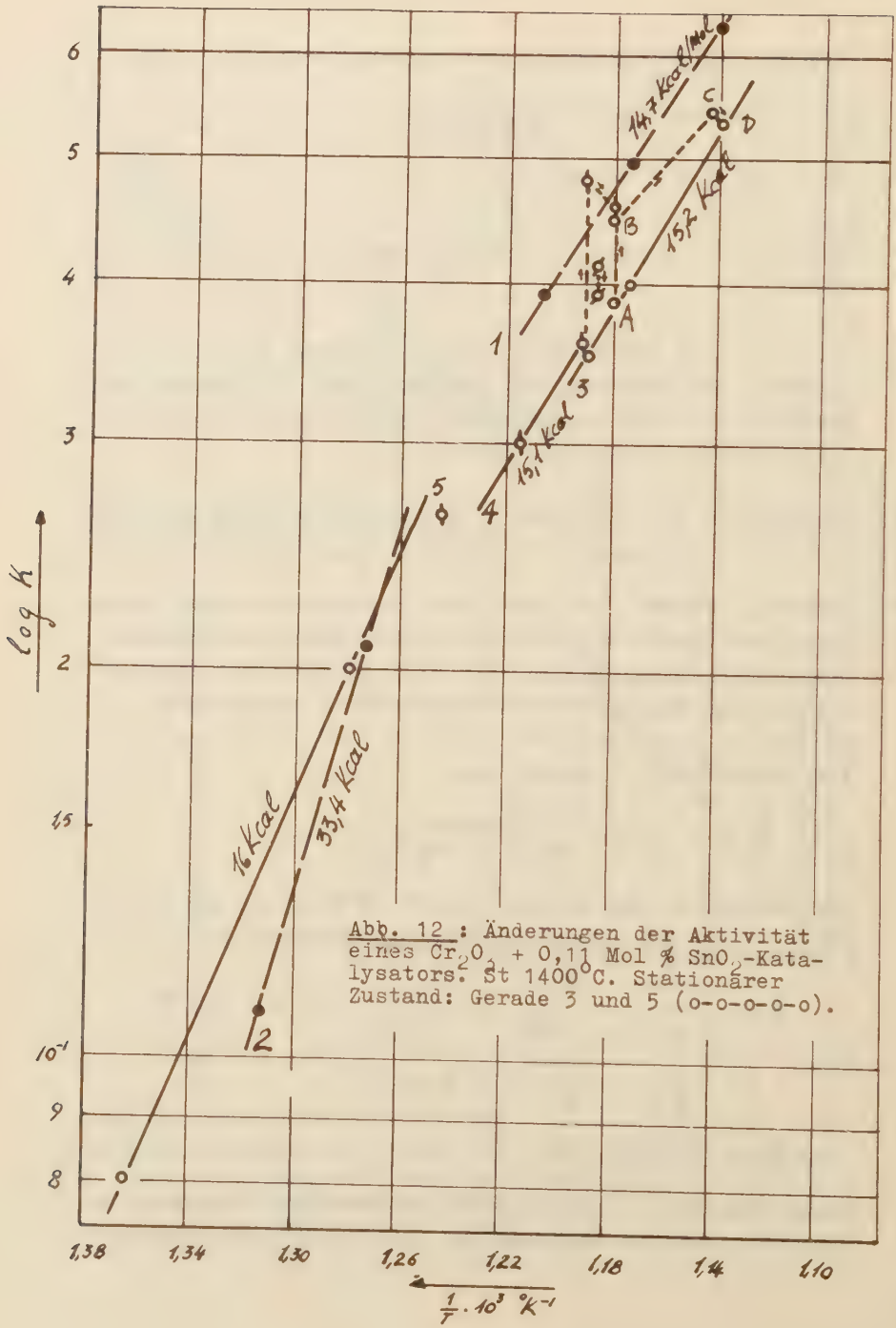


Abb. 12 : Änderungen der Aktivität eines Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2-Katalysators. St 1400°C. Stationärer Zustand: Gerade 3 und 5 (o-o-o-o-o-o).

Katalysatoren auf jeden Fall eine reelle Temperatur, da sie im Temperaturbereich liegt, bei dem ein Platzwechsel der Defektstellen möglich erscheint.

Obwohl die Messungen an bei 950°C gesinterten Katalysatoren nicht zahlreich genug für die Anwendung der θ-Beziehung sind, haben wir durch die obigen Formeln eine θ-Temperatur von 522°C für diese Katalysatoren berechnet. Das Verhältnis der θ-Temperaturen ist das gleiche wie das Verhältnis der Sinterungstemperatur St der untersuchten Katalysatoren

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{522}{812} = 0{,}64 \qquad \frac{St_1}{St_2} = \frac{950}{1400} = 0{,}68.$$

II 4. c) Änderung der Aktivität

Änderungen der katalytischen Aktivität wurden nur im Chrom-(3)oxyd mit Zinndioxyd-Dotierung beobachtet. Diese Änderungen erscheinen als Änderungen der RGK unter konstanter oder geänderter AE. Durch Behandlung mit O_2 steigt die Aktivität vorübergehend wieder. Abb. 13 zeigt alle die Änderungen der Aktivität einer Pille aus Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2. Am ersten und zweiten Tag der Messungen nach 12stündiger Vorbehandlung in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre wurde eine AE von ca. 7 kcal (Gerade 1 und 2) gemessen. Am dritten Tag wurde durch zwei Messpunkte eine AE von 17,6 kcal/Mol gemessen (Gerade 3). Ein Messpunkt am vierten Tag befindet sich auf derselben Gerade. Der Verlauf der AE weist zwei Bereiche mit einer Übergangstemperatur um ca. 620°C ($\frac{1}{T}\,10^3 = 1{,}12$) auf. Am sechsten Tag wurde die Gerade 4 mit einer AE von 25 kcal/Mol gemessen. Am siebten Tag wurde ein Punkt gemessen, der auf der Kurve 4 lag. Die Messungen wurden danach für 9 Tage unterbrochen. Am 17. Tag wurde bei Temperaturen von über 620°C eine AE von 27 kcal gemessen. Im Endeffekt wurde die AE über 620°C von 8 kcal/Mol bzw. 17 kcal/Mol auf 27 kcal/Mol erhöht und

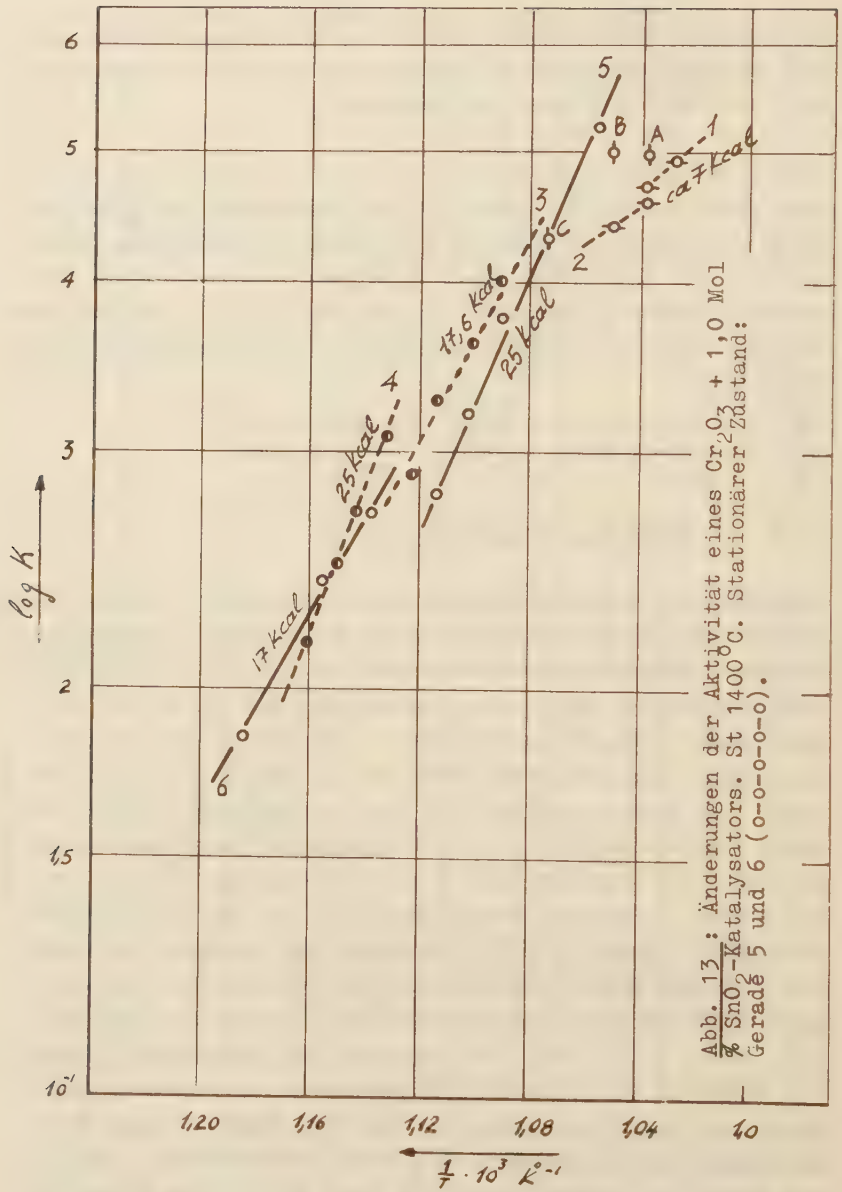


Abb. 13 : Änderungen der Aktivität eines Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2-Katalysators. St 1400°C. Stationärer Zustand: Geradē 5 und 6 (o-o-o-o-o).

die AE unter 620°C von 25 kcal auf 17 kcal herabgesetzt. Beide AE liegen beträchtlich unter der AE von Cr_2O_3 (Tabelle 1).

Um den Grund dieser Änderung der AE näher zu untersuchen, wurde der Katalysator bei 900°C für sieben Stunden in Sauerstoff behandelt und dann die RGK gemessen. Es wurden die in Abb. 13 durch ϕ gezeichneten Punkte gemessen. Der erste Punkt (A) liegt nahe zum allerersten gemessenen Punkt und weist dadurch auf eine Wiederherstellung der ursprünglichen Aktivität. Die nächsten gemessenen Punkte (B u. C.) zeigen aber, dass die Regenerierung sehr kurzfristig ist und der Katalysator schnell in seinem stationären Zustand zurückgeht. Es scheint daher, dass die Abnahme der RGK mit der Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Oberfläche zusammenhängt.

Ähnliche Erscheinungen bei der Erreichung des stationären Zustandes sind auch bei Chrom(3)oxydproben mit nur 0,11 Mol % SnO_2-Dotierung beobachtet. Abb. 12 zeigt die Messergebnisse bei einer derartigen Pille. Bei diesen Messungen wurde die Temperatur sehr peinlich konstant gehalten, um das Einfahren des Katalysators unbeeinflusst von den thermischen Schwankungen untersuchen zu können. Die Vorbehandlung der Pille in O_2 + 7% SO_2 wurde auf eine halbe Stunde gekürzt und trotz der zeitraubenden Temperaturregelung 6 Punkte (jeder Punkt 5mal reproduziert) in 30-stündiger kontinuierlicher Arbeit gemessen.

Die AE zeigt auch in diesem Falle zwei linear verlaufende Bereiche. Die Übergangstemperatur liegt in diesem Falle mit 530°C wesentlich niedriger als im Falle der Dotierung mit 1,0 Mol % SnO_2. Es wurden Punkte beiderseits dieser Temperatur gemessen und auch hier festgestellt, dass nach der Verwendung des Katalysators im Temperaturbereich unter den Übergangspunkt eine Änderung der Aktivität im Temperaturbereich über diesen Punkt stattfindet.

Es wurden zuerst ununterbrochen die Geraden 1 und 2 (Abb. 12) mit AE 14,7 kcal/Mol bzw. 33,4 kcal/Mol gemessen. Danach wurde sofort wieder im oberen Temperaturbereich der Punkt A gemessen. Die Aktivität hatte sich geändert. Durch Behandlung mit O_2 über Nacht stieg die Aktivität auf Punkt B. Diese Regenerierung war kurzfristig und ist schnell zurückgegangen (Punkt C, D). Am nächsten Tag wurden die übrigen Punkte der Gerade 3 mit AE 15,2 kcal/Mol gemessen. Die Anwendung des Katalysators in tieferen Temperaturen bewirkte keine Erhöhung der AE (0,4 kcal/Mol) innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm$ 5%) und eine fast parallele Verschiebung der Aktivität um ca. 20% zu tieferen Werten.

Nach zwei Tagen Unterbrechung wurden die Messungen im gleichen Temperaturbereich fortgesetzt und die Kurven mit AE 15,1 kcal/Mol gemessen. Es ist keine weitere Änderung der AE eingetreten.

Messungen unter 530°C ergaben eine AE von 16 kcal/Mol (Gerade 5), die von einer Erhöhung der RG bei tiefen Temperaturen begleitet war.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Änderungen der katalytischen Aktivität nur im Chrom(3)oxyd mit Zinndioxyd-Dotierung festgestellt wurden. Eine Behandlung mit Sauerstoff bewirkte eine vorübergehende Erhöhung der RGK. Die AE-Diagramme sind durch zwei linear verlaufende Bereiche gekennzeichnet. Es scheint, dass die Anwendung des Katalysators in einem dieser Bereiche auf die AE der Reaktion im anderen Bereich wirkt. Wie wir später (S.109) sehen werden, kann man diese Tatsache durch eine Änderung der aktiven Zentren über und unter dieser Temperatur erklären. Der Übergang von einem Temperaturbereich zum anderen bewirkt eine Umwandlung der aktiven Zentren, die die Fehlordnung der Oberfläche merklich beeinflusst. Auch der "Sauerstoffgehalt" der Oberfläche scheint die Änderung

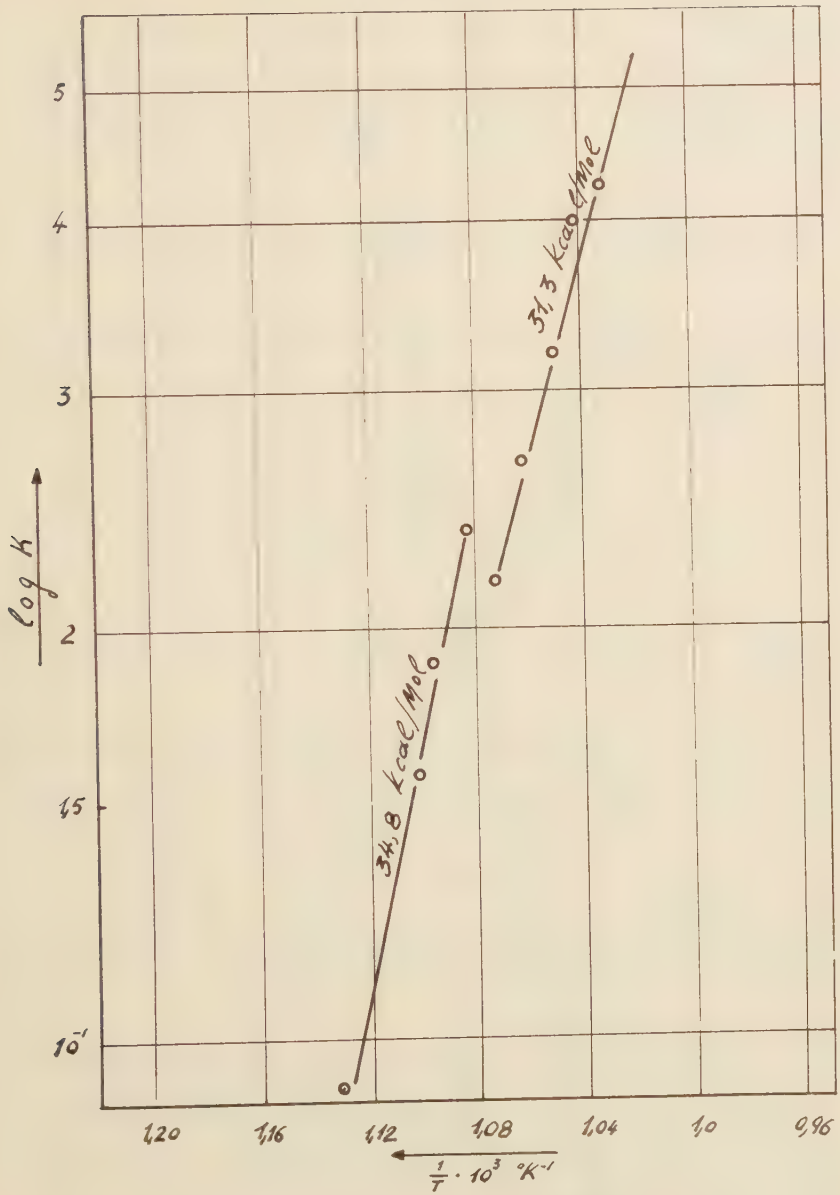


Abb. 14 : AE-Geraden des "reinen" Chrom(3)oxyds. St 1400°C.

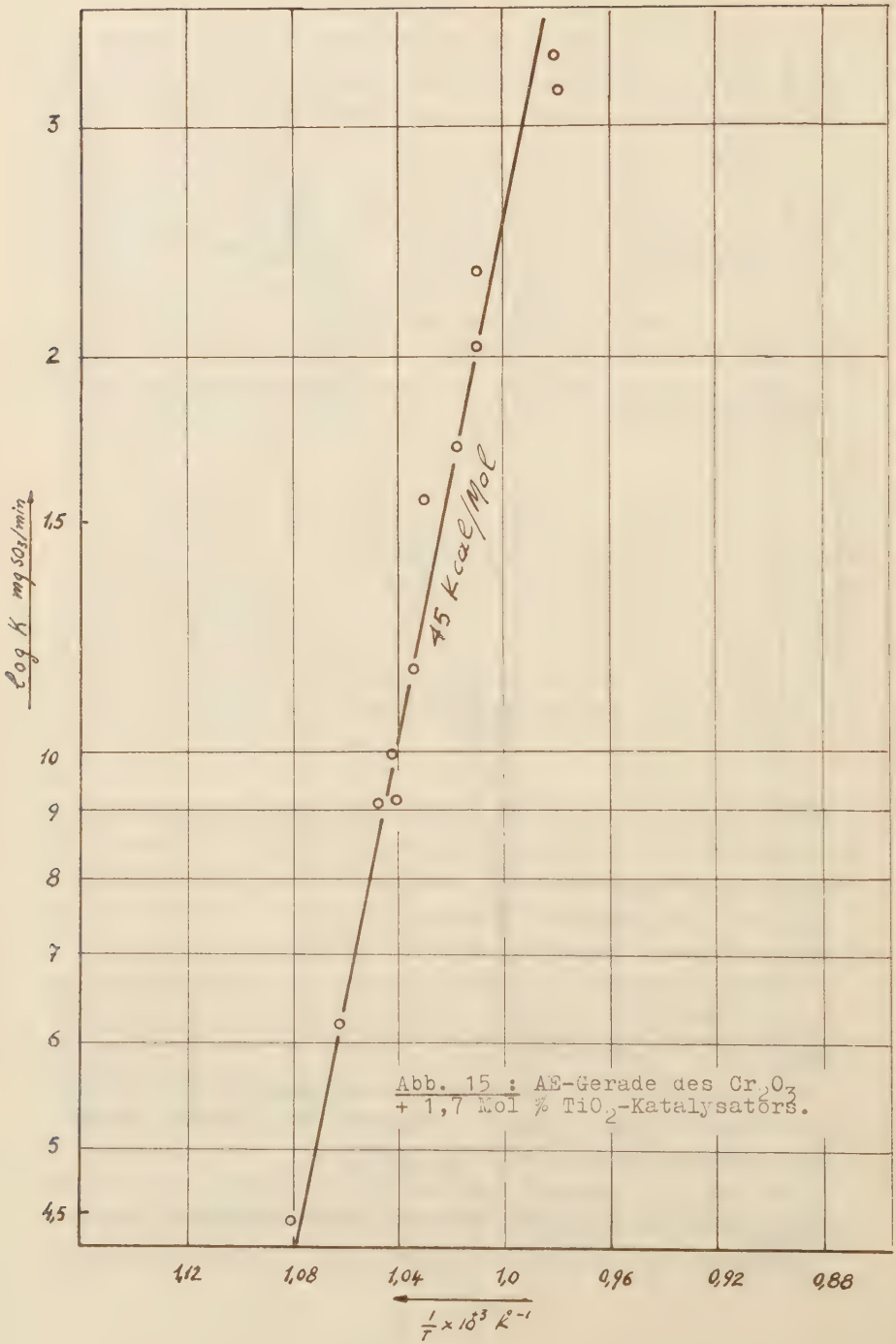


Abb. 15 : AE-Gerade des Cr_2O_3 + 1,7 Mol % TiO_2-Katalysators.

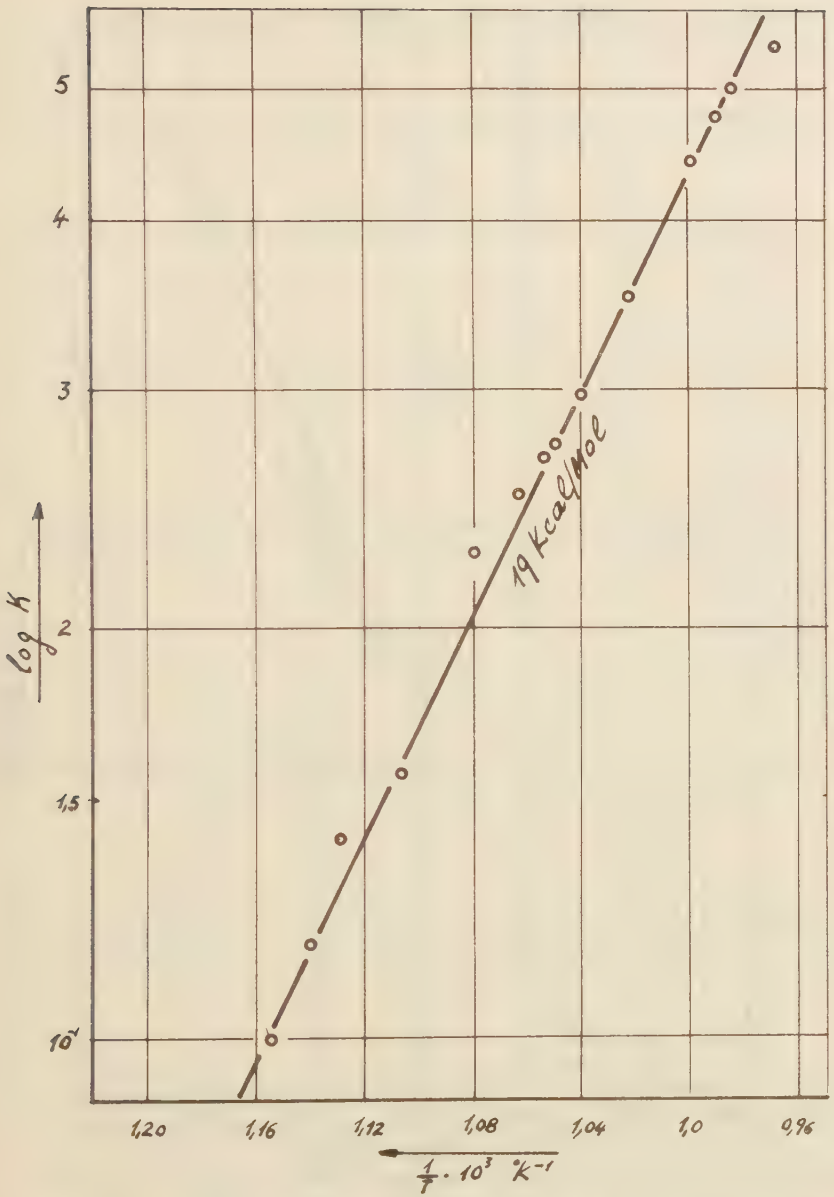


Abb. 16 : AE-Gerade des Cr_2O_3 + 1,01 Mol % NiO-Katalysators.

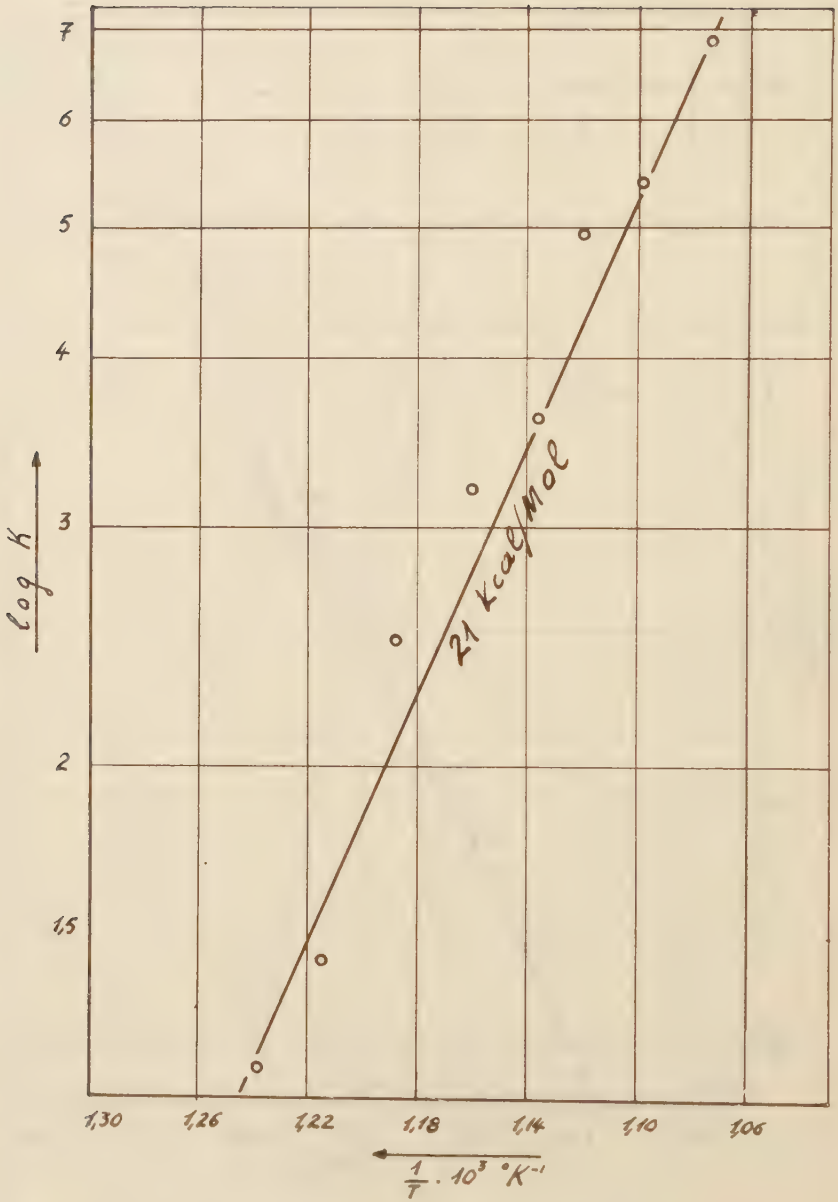


Abb. 17 : AE-Gerade des Cr_2O_3 + 1,26 Mol % Cu_2O-Katalysators.

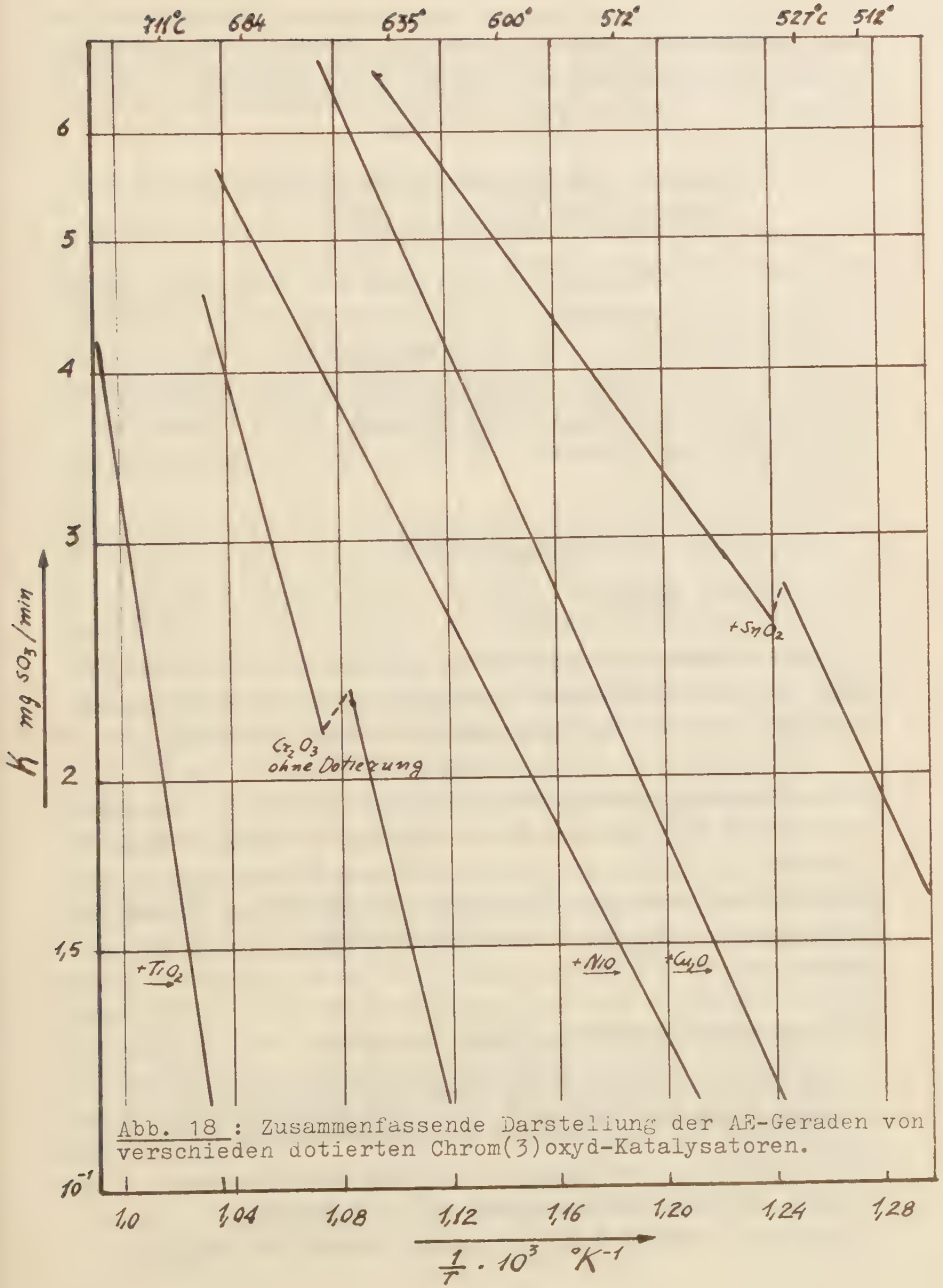


Abb. 18 : Zusammenfassende Darstellung der AE-Geraden von verschieden dotierten Chrom(3)oxyd-Katalysatoren.

der RGK des Katalysators zu beeinflussen. Für uns ist es sehr interessant, die im stationären Zustand starke Abnahme der AE und Zunahme der RGK bei der Dotierung mit SnO_2 (Tabelle 1, S. 48) festzustellen.

II 4. d) Einfluss der Ladungsträgerkonzentration im Cr_2O_3 auf die AE der SO_2-Oxydation

Aus Tabelle 1 kann man ersehen, dass die Dotierung mit NiO und Cu_2O, d.h. Zunahme der Defektelektronenkoneentration die AE der Reaktion sehr stark herabsetzt. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die SO_2-Oxydation über diesen Katalysatoren als Donatorreaktion verläuft (5-8). Diese Annahme könnte man zunächst mit folgender Gleichung formell ausdrücken:

$$SO_2 \rightleftharpoons SO_{2\,chem}^{++} + 2\,\ominus \qquad (66,1a)$$

oder $$SO_2 + 2\,\oplus \rightleftharpoons SO_{2\,chem}^{++} \qquad (66,1b)$$

In voller Übereinstimmung damit bewirkt die Dotierung mit TiO_2, d.h. die Abnahme der Defektelektronenkonzentration des Cr_2O_3, eine starke Erhöhung der AE der Reaktion.

Eine Abweichung von der obigen Auffasung ist die Herabsetzung der AE der Reaktion bei Dotierung mit SnO_2. Nach Gleichung 23,2 wird die Defektelektronenkonzentration herabgesetzt und wenn die Chemisorption 66,1b über diesem Katalysator stattfindet, wäre eine Erhöhung der AE zu erwarten.

Man kann daher annehmen, dass

1) entweder der Einbaumechanismus von SnO_2 im Cr_2O_3 nicht durch die Gleichung 23,2 gegeben ist, oder

2) die Reaktion über $Cr_2O_3 + SnO_2$ als Akzeptorreaktion im Sinne der Gleichung $SO_2 + 2\,\ominus \rightleftharpoons SO_2^{--}$ oder $O_2 + 2\,\ominus \rightleftharpoons 2\,O_{chem}^{--}$ läuft und die AE dadurch

herabsetzt, oder

3) Cr_2O_3 unter dem Einfluss der Gasatmosphäre (93% O_2 + 7% SO_2) seinen Leitungstyp geändert hat.

Zu 1)

Wenn man an einen Einbaumechanismus von SnO_2 im Cr_2O_3 denkt, der Defektelektronen erzeugt, erscheint der Mechanismus

$$Sn^{4+} + SO_2 \rightleftharpoons Sn^{2+} + SO_2^{++} \qquad (67,1)$$

$$1/4\ O_{2(g)} + SnO \rightleftharpoons Sn^{\bullet\prime}(Cr^{3+}) + \oplus + 1/2\ Cr_2O_3 \qquad (67,2)$$

sehr plausibel.

Dagegen spricht natürlich die thermische Unbeständigkeit des SnO. Es gibt sehr viele Arbeiten in der Literatur, die sich mit diesem Thema befassen, und ihre Aussagen sind sehr unterschiedlich. Es werden Zersetzungstemperaturen von 300 bis 500°C angegeben. PLATTEEUW u. MAYER (84) haben das System Sn-O_2 eingehend untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass zwischen 300 und 1130°C Sn flüssig, SnO_2 fest und SnO-Gas stabile Phasen sind. Schon ab 300°C tritt eine merkliche Disproportionierung des festen SnO im Sn + SnO_2 auf.

Van REIJEN u. COSSEE (85) haben z.B. die Existenz des Cr^{6+}-Kations bei 500°C durch Stabilisierung im Gitter des Al_2O_3 bewiesen, obwohl CrO_3 schon bei 250°C zersetzt wird. Demnach wäre eine Stabilisierung des SnO durch das Cr_2O_3-Gitter nicht von vornherein auszuschliessen, zumindest in Gegenwart von Donator-chemisorbiertem SO_2, zumal SnO als Gas völlig beständig ist. Man könnte an einer Art von chemisorbiertem SnO an der Oberfläche des Cr_2O_3 denken.

Zu 2)

Die Möglichkeit, dass die Reaktion über Cr_2O_3 mit SnO_2 dotiert nicht mehr als Donatorreaktion sondern im Sinne einer Akzeptorreaktion läuft, etwa als

$$SO_2 + 2\ominus \rightleftharpoons SO_2^{--} \qquad (68,1)$$

oder $$1/2\ O_2 + 2\ominus \rightleftharpoons O^{2-} \qquad (68,2)$$

wäre auch plausibel. SCHWAB u. BLOCK (7,8) haben festgestellt, dass die CO-Oxydation über NiO als Donator- und über ZnO als Akzeptorreaktion stattfindet. Man könnte daher auch in diesem Falle eine Änderung des Reaktionsmechanismus über verschiedenen Katalysatoren annehmen. Im Falle der Gleichungen 68,1 und 2 müsste eine Erhöhung der Elektronenkonzentration des Katalysators eine Herabsetzung der AE bewirken, und dies stimmt formell mit unseren experimentellen Ergebnissen überein. Beim Einbau von vierwertigen Zinnkationen (Gleichung 23,2b) werden dem Katalysator Elektronen zugeführt, und die AE wird herabgesetzt. CALDERBANK (36) stellte anhand von kinetischen Messungen der SO_2-Oxydation und SO_2- und O_2-Chemisorption an Vanadinpentoxyd eine Akzeptorchemisorption von SO_2 im Sinne der Gleichung 68,1 als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt fest. WFYL (95, 96) nimmt eine der beiden Gleichungen 68,1 und 2 als geschwindigkeitsbestimmend an. KAWAGUCHI (35) betrachtet für alle die Katalysatoren der SO_2-Oxydation den Mechanismus der Gleichung 68,2 als geschwindigkeitsbestimmend.

Zu 3)

Die Möglichkeit eine Änderung des Leitungstypes von Cr_2O_3 während einer Donatorreaktion ist nicht ausgeschlossen. Nach FISCHER u. LORENZ (5o-52) beruht die bis 1250°C herrschende Defektelektronenleitung im Cr_2O_3 auf im Gitter gelösten Verunreinigungen. Die Ladungsträgerkonzentration (10-12) an der Oberfläche des Halbleiters kann stark

von der Gasatmosphäre beeinflusst (S. 23-27) und der Leitungstyp der Oberfläche auch bei niedrigen Temperaturen geändert werden. Im Falle von Cr_2O_3 haben CHAPLIN, CHAPMAN, GRIFFITH et al. (25, 26) einen Übergang zur Elektronenleitung bei Behandlung mit H_2 gefunden. Durch eine Donatorchemisorption wurden dem Katalysator Elektronen zugeführt

$$H_2 \rightleftharpoons 2\ H^+ + 2\ \ominus$$

Zu gleicher Zeit fanden WEISZ et al. (27) bei der Dehydrierung von Cyclohexan über Cr_2O_3-Al_2O_3 eine Änderung des Leitungstypes von p- auf n-Leitung bei Behandlung mit Cyclohexan.

Es wäre daher sehr aufschlussreich für die Erklärung unserer katalytischen Messungen, wenn wir Gewissheit über die Art der überwiegenden Ladungsträger im Katalysator während der Reaktion bekommen könnten.

DRITTER TEIL

III Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Cr_2O_3 und Cr_2O_3 + 1 Mol % SnO_2

III 1. Problemstellung

Um über den Fall 1) (S. 67) entscheiden zu können, haben wir die Leitfahigkeit von Cr_2O_3 und Cr_2O_3 +1 Mol % SnO_2 in Luftatmosphäre gemessen. Nach den Ausführungen von S. 16-23 muss eine Zunahme der Defektelektronenkonzentration und dementsprechend eine Zunahme der Leitfähigkeit erfolgen, wenn das Zinnoxyd nach Gleichung 67,2 in Form von Sn^{2+}-Kationen im Cr_2O_3 eingebaut wird. Ungekehrt im Falle des Einbaus als Sn^{4+} muss eine Abnahme der Defektelektronenkonzentration und dementsprechend eine Abnahme der Leitfähigkeit stattfinden (Gleichung 23,2). HAUFFE u. BLOCK (97) haben Leitfähigkeitsmessungen von reinem und dotiertem Chrom(3)oxyd im Temperaturbereich 300 bis 800°C durchgeführt. Bei Dotierung mit höherwertigen Kationen (TiO_2, WO_3) wurde eine starke Abnahme und bei Dotierung mit niedrigwertigen Kationen (NiO) eine kleine Zunahme der Leitfähigkeit gemessen.

III 2. Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung

Abb. 19 zeigt eine schematische Darstellung der Leitfähigkeitszelle. Sie bestand aus zwei ineinander befestigten Rohren, einem Pythagorasrohr (PR) und einem Stahlrohr (SR). Ein Teil der Pythagorasrohres wurde gefeilt, so dass die Pt-Elektroden und die Katalysatorpille (P) im Inneren des Rohres Platz finden konnten. An die Zuführungen der Elektroden wurde eine Messbrücke angeschlossen. Durch ein Pt-RhPt-Thermoelement (Th. E. 1) wurde die Temperatur mit einem Präzisionskompensator gemessen. Mit einem NiCr-Ni-Thermoelement wurde durch einen Fallbügelregler die Temperatur im Stahlblock (SB) geregelt. Die Phytha-

goras- und Stahlrohre lagen in einem beiderseits offenen Quarzrohr, das in der Abb. 19 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet wurde.

Die Katalysatorpille lag zwischen den Pt-Elektroden, durch den Druck einer Feder festgehalten. Durch den Stahlblock wurde ein homogenes Temperaturfeld um die Pille erzeugt. Zur Vermeidung von Übergangswiderständen wurden die Stirnflächen der Pille in einer Verdampfungsapparatur im Vakuum mit einer dünnen Goldschicht bedämpft. Damit wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen erzielt. Die Leitfähigkeit der Pille wurde mit Wechselstrom 50 Hz zwischen den zwei Pt-Elektroden gemessen. Höhere Frequenzen zur Ausschaltung der Kornwiderstände wurden nicht verwendet, da für uns nur die Richtung der Änderung der Leitfähigkeit interessant war und nicht die absoluten Leitfähigkeitswerte. Die Sinterungstemperatur war 1250°C, um mit HAUFFE u. BLOCK vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Die Vorbereitung der Proben war identisch mit den Herstellungsbedingungen der Katalysatorpillen.

Vor jeder Messung der Leitfähigkeit wurde die Pille mehrere Stunden bei ca. 900°C erhitzt und dann die Leitfähigkeit als Funktion der absteigenden Temperatur gemessen. Die Leitfähigkeit wurde mit einer Philips-Wechselstrombrücke gemessen.

III 3. Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen

Abb. 20 zeigt die Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Kehrwerte der absoluten Temperatur. Bei der Beurteilung dieser Messungen an mit SnO_2 dotiertem und reinem Cr_2O_3 muss man sich darüber im klaren sein, dass es sich hauptsächlich um die Leitfähigkeit der Kristalliten-Oberfläche handelt und nicht des gesamten Kristalls (Schmelzpunkt von Cr_2O_3 ca. 2100°C). Die Leitfähigkeit des Cr_2O_3 (Gerade 1) hat zwei Aktivierungsenergiebereiche. Von 850 bis 430°C ist

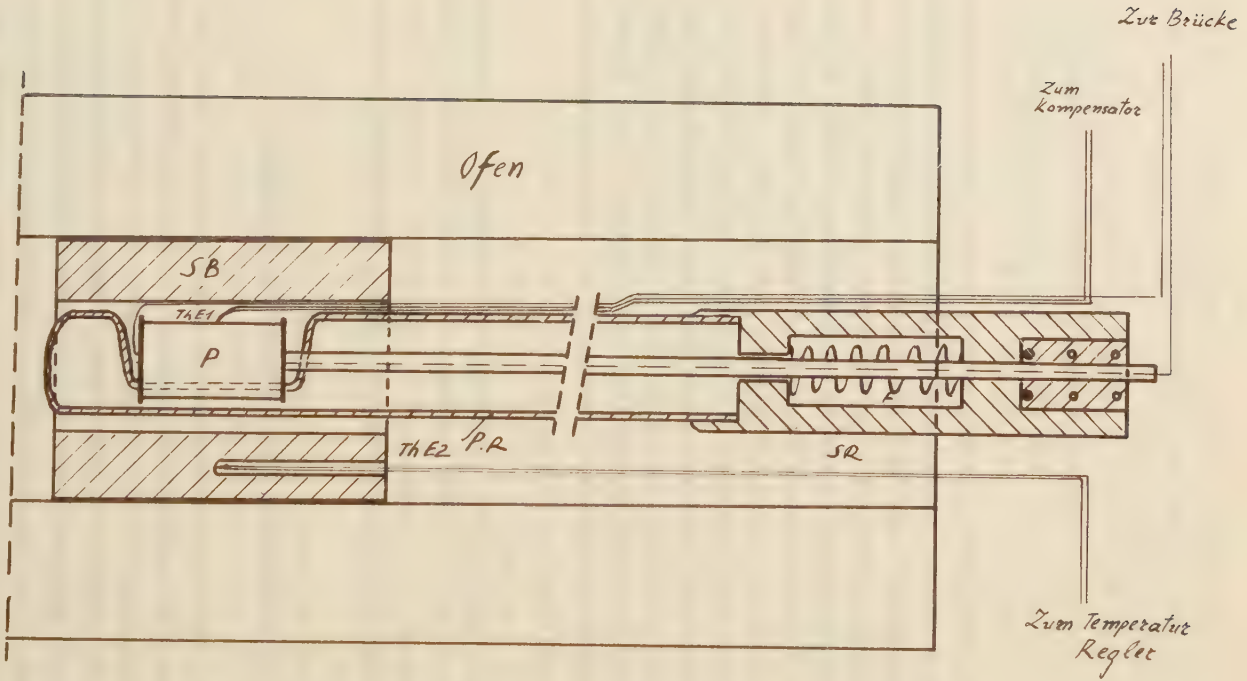


Abb. 19 : Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von gesinterten Pillen.

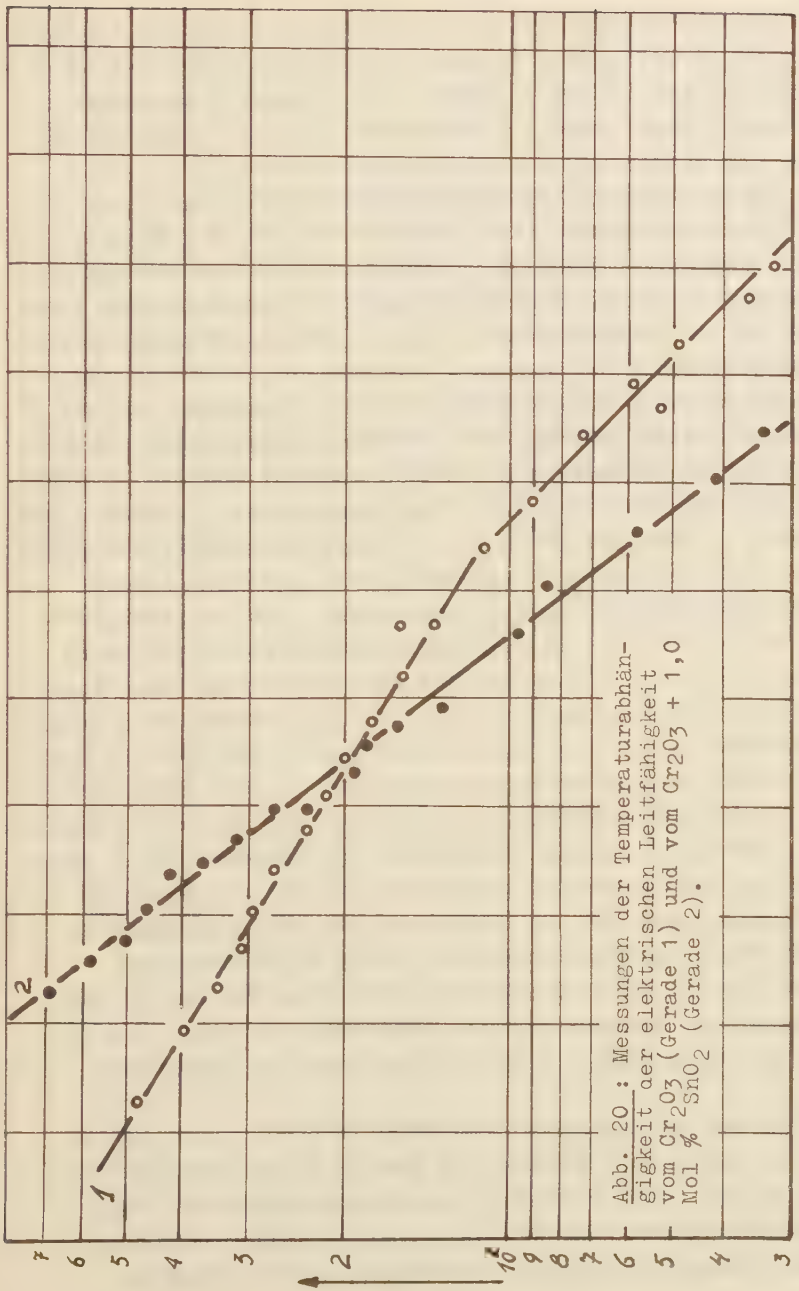


Abb. 20 : Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Cr_2O_3 (Gerade 1) und vom Cr_2O_3 + 1,0 Mol % SnO_2 (Gerade 2).

die AE der Leitfähigkeit 5,6 kcal/Mol. Unterhalb 420°C ist die AE steiler: 8,9 kcal/Mol. Dieser Knick der AE-Kurve ist von HAUFFE u. BLOCK auch festgestellt worden. In ihrer Arbeit wird die Temperatur von 550°C angegeben, wenn man jedoch die angegebenen Messpunkte (97, S.241, Abb. 5) betrachtet, ist die Umwandlungstemperatur ca. 440°C. Wir glauben, dass dieser Punkt mit der magnetischen Umwandlung im Cr_2O_3 (über ca. 400°C) zusammenhängt (siehe S. 11). Im Bereich der antiferromagnetischen Kopplung ist der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit von Cr_2O_3 grösser. WINTER (99, 100) hat die Kinetik des $O_2{}^{18}$-Austausches mit Cr_2O_3 gemessen und bei 410-420°C eine Änderung der Kinetik festgestellt. Unterhalb dieser Temperatur hat WINTER eine AE von ca. 30 kcal/Mol gefunden und über 420°C eine AE von ca. 5 kcal/Mol gemessen. Unterhalb 420°C ist die Sorption-Desorption von Sauerstoff geschwindigkeitsbestimmend und über dieser Temperatur ist es der $O_2{}^{18}$-Austausch. Die Leitfähigkeit von Cr_2O_3 (25, 26) in H_2-Atmosphäre (Elektronenleitung) weist bei ca. 420°C auch einen Knickpunkt auf. Nur sind die Verhältnisse umgekehrt wie bei O_2. Unterhalb dieser Temperatur ist die AE der Leitfähigkeit viel kleiner als über 420°C und merkwürdigerweise (42) ist die Höhe der AE der Leitfähigkeit im H_2 gleich mit der AE der O_2-Desorption unterhalb dieser Temperatur. Es scheint daher, dass auch der Knickpunkt bei der Leitfähigkeit des Cr_2O_3 (in Luftatmosphäre) mit der Aufhebung der antiferromagnetischen Kopplung zusammenhängt. Diese Temperatur ist "charakteristisch" für die Eigenschaften des Cr_2O_3, und es wäre eine Aufgabe für die Magnetokatalytiker, die inneren Zusammenhänge dieser Erscheinung zu erforschen.

Die AE der Leitfähigkeit des Cr_2O_3 + 1 Mol + SnO_2 (Abb. 20, Gerade 2) ist grösser (12 kcal/Mol) als die vom "reinen" Cr_2O_3. Bei tieferen Temperaturen haben wir eine Herabsetzung der Leitfähigkeit festgestellt. Mit steigender Temperatur erhöht sich auch die Leitfähigkeit

schneller und über 600°C ist die Leitfähigkeit grösser als beim Cr_2O_3. Die Effekte sind klein und man kann nicht mit Sicherheit sagen, ob hier Sn^{4+}, Sn^{2+} oder ungelöstes SnO_2 vorliegt.

Die Leitfähigkeitsmessungen können daher keine klare Antwort zu dem Problem der Wertigkeit der im Chrom(3)oxyd eingebauten Sn-Kationen geben. Es scheint jedenfalls, dass die Löslichkeit des SnO_2 im Chrom(3)oxyd zumindest in der Luft gering ist.

Um eine Entscheidung zwischen den drei Hypothesen (S.66) zu treffen, haben wir direkt die Änderung der Ladungsträgerkonzentration während der Chemisorption von SO_2 und O_2 während der katalytischen Reaktion durch Thermokraftmessungen verfolgt.

VIERTER TEIL

IV Messungen der Thermokraft von Katalysatoren

Messungen der Thermokraft(ThK) der Katalysatoren wurden bis jetzt nur in einzelnen Fällen (25, 26, 27) angewandt. Von PARRAVANO (105) wurde die ThK zur Messung der Chemisorption an NiO bei 100-200°C verwendet. Wir sind der Meinung, dass durch die Messung der ThK die Aufklärung von vielen katalytischen Problemen erreicht werden könnte. Die zuverlässige Messung der Hall-Spannung, die die physikalische Halbleiter-Forschung so weit gebracht hat, bleibt für den Katalytiker meistens verschlossen, wegen der Schwierigkeiten der Unterbringung eines Reaktors im kleinen Volumen des Magnetfeldes und der Erzeugung von hohen Temperaturen und der kleinen Leitfähigkeiten. Hingegen erlaubt die Messung der ThK bei katalytischen Problemen eine zumindest qualitative Aussage über die Natur und die Zahl der überwiegenden Ladungsträger, die für katalytische Zwecke ausreichend ist. Man muss bei der Verwertung der Ergebnisse nicht vergessen, dass sie Zustände des Katalysators beschreiben, die nicht auf einem echten thermodynamischen Gleichgewicht beruhen. Messungen bis ca. $\frac{Ts}{2}$ (Ts:Schmelzpunkt in °K) charakterisieren vielmehr den elektrischen Zustand der Oberfläche als den des Kristallinneren. Die Fragen des Katalytikers, ob ein Gasreaktant oder ein Produkt als Donator oder Akzeptor chemisorbiert wird, lassen sich aus der Richtung der Änderung der ThK während dieses Vorganges beantworten (S. 80). Die Änderung des chemischen Potentials der Ladungsträger im Halbleiter durch Dotierung und der Einfluss der Gasatmosphäre können viel genauer mit der ThK als mit der elektrischen Leitfähigkeit gemessen werden. Änderungen der Löslichkeit der Dotierungssubstanz, die bis jetzt wenig beachtet wurden (S.22, 99, 101) können auch mit der ThK-Messung festgestellt werden.

Die Methode gibt natürlich keine Auskunft über Vorgänge, die in der Gasatmosphäre stattfinden (etwa für oder gegen einen Rideal-Mechanismus). In diesem Fall ist der Wert der kinetischen Messungen unersetzbar.

Ein anderer grosser Vorteil der ThK-Messungen gegenüber der Messungen der Leitfähigkeit ist der geringere Einfluss der Korngrenzenwiderstände. Dies ist leicht verständlich, da bei der ThK-Messung praktisch kein Strom fliesst und der Einfluss etwaiger Widerstände hauptsächlich an dem Kontakt Halbleiter-Metallelektrode zur Geltung kommt. Dies gilt natürlich unter der Voraussetzung eines grossen Temperaturgradienten längst der Pille (S. 90). Der zusätzliche apparative Aufwand für die ThK-Messungen ist ein leicht konstruierbarer Ofen zur Erzeugung des Temperaturgradienten.

IV 1. Über die thermoelektrischen Erscheinungen im allgemeinen

In den letzten Jahren sind die thermoelektrischen Erscheinungen sehr intensiv untersucht worden, aufgrund des wachsenden Interesses für die direkte Umwandlung von Wärme in Elektrizität (thermoelektrische Generatoren) und für die direkte Kälteerzeugung durch elektrischen Strom (thermoelektrische Kühlung).

Nicht immer herrscht Klarheit über die thermoelektrischen Effekte. Experimentell sind drei solche Effekte nachgewiesen worden (101-103).

1) Seebeck-Effekt: Eine Temperaturdifferenz zwischen den Enden zweier verschiedenartiger Leiter, die einen offenen Kreis bilden, erzeugt einen Spannungsunterschied zwischen diesen Leitern. Es gilt: $\Delta E = \alpha_{1-2} \cdot \Delta T$

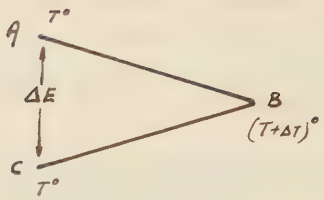


Abb. 21

wobei a_{1-2} die Thermokraft zwischen den beiden Leitern ist. Die Thermokraft ist eine Funktion der Temperatur. Sie wird in mV pro Grad gemessen.

2) Peltier-Effekt: Wenn man durch die obigen Leiter einen Strom ΔJ schickt, wird an der Kontaktstelle der zwei Leiter (B) eine Wärmemenge ΔQ pro Zeiteinheit frei.

$$\Delta Q = \Pi_{1-2} \cdot \Delta J$$

Wenn man die Richtung des Stromes ändert, so ändert sich auch das Vorzeichen der freiwerdenden Wärme, d.h. die Kontaktstelle wird abgekühlt.

$$-\Delta Q = \Pi_{1-2} \cdot \Delta J$$

Π_{1-2} ist der Peltier Koeffizient- und wird in Watt Amp^{-1} oder Volt gemessen.

3) Thomson-Effekt: Beim Durchgang eines Stromes dJ durch einen homogenen Leiter, in dem der Temperaturgradient $\frac{\partial T}{\partial x}$ besteht, wird Wärme freigegeben oder absorbiert.

$$dQ = \tau \cdot dJ \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx$$

τ ist der Thomson-Koeffizient. Alle drei Koeffizienten sind durch thermodynamische Beziehungen verbunden.

Von den drei erwähnten thermoelektrischen Effekten interessiert uns im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich der erste, und wir wollen ihn jetzt näher betrachten.

Gegeben ist die in Abb. 22 gezeigte Anordnung, d.h. zwei homogene Leiter I und II. Wenn das System A B C D sich bei gleicher Temperatur befindet, können wir mit dem Kom-

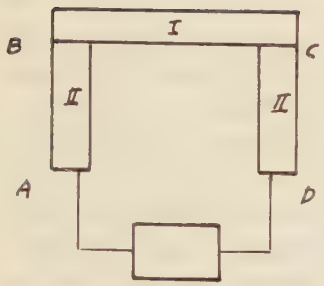


Abb. 22

pensator keine Spannung zwischen A und D messen. Wenn ein Temperaturunterschied zwischen B und C auftritt, dann erscheint zwischen A und B eine Spannungsdifferenz. Wenn A und D die gleiche Temperatur haben, ist die Spannung zwischen A und D unabhängig von dieser Temperatur. Für einen sehr kleinen Temperaturunterschied ΔT zwischen B und C ist die differentielle Thermokraft des Leiterpaares I - II : $a_{I-II} = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ mV·grad^{-1}.

Wenn wir diese Thermokraft in zwei Glieder a_I und a_{II} zerlegen wollen, d.h. wenn wir die absoluten Thermokräfte der Leiter I und II bestimmen wollen, treten erhebliche Schwierigkeiten auf. Man könnte das Problem lösen, wenn man einen Leiter fände, dessen absolute Thermokraft null wäre. Die Messung der differentiellen Thermokraft dieses Leiters gegenüber einem anderen hätte die absolute Thermokraft des letzten geliefert. Es ist experimentell erwiesen, dass die Thermokraft bei Supraleitung null ist. Man kann daher bei tiefen Temperaturen die Thermokraft eines Leiter-Supraleiter Paares messen und somit die absolute Thermokraft des Leiters bestimmen. Bei höheren Temperaturen kann man dann die absolute Thermokraft berechnen. JOFFE bringt in seinen Büchern (101, 102) mehrere Methoden zur Berechnung der Thermokraft aus thermodynamischen Daten des Leiters. Eine Behandlung dieser Methoden würde die Grenzen dieser Arbeit überschreiten. Für uns ist es wichtig zu wissen, dass die absoluten Thermokräfte der Metalle sehr viel kleiner als die der Halbleiter sind, und wenn man keine Präzisionsmessungen durchführt, können die Beiträge des Metalls zu der Thermokraft der Kette Metall-Halbleiter-Metall ver-

nachlässigt werden.

Es bleibt noch zu untersuchen, was der physikalische Grund der Erscheinung der Thermokraft ist. Wir nehmen an, dass in der Abb. 22 Leiter I Halbleiter und Leiter II Metall sind. Wir können dann die Beiträge des Metalls an der gemessenen Thermokraft vernachlässigen. Wenn der Stromtransport im Halbleiter B C durch Elektronen stattfindet und C auf einer höheren Temperatur als B liegt, dann ist die Elektronenkonzentration und die thermische Energie der Elektronen bei C höher als bei B, und Elektronen diffundieren von C nach B. Gleichzeitig wird ein elektrisches Feld längst des Temperaturgradienten aufgebaut, das gegen dieser Diffusion der Elektronen von C nach B opponiert und sie am Ende zum Stillstand bringt. Dieses Feld erzeugt eine Spannung zwischen 'A und D und lässt A negativ und D positiv erscheinen. Bei Elektronenleitung (n-Typ) ist die heisse Elektrode immer positiv. Umgekehrt ist die heisse Elektrode bei Defektelektronenleitung (p-Typ) negativ. Dadurch haben wir bei der Thermokraft genauso wie beim Hall-Effekt ein Mittel zur Bestimmung des Vorzeichens der überwiegenden Ladungsträger.

Im Falle von dotierten oder Eigenhalbleitern, bei denen der Stromtransport gleichzeitig durch Elektronen und Defektelektronen stattfindet, ist die Interpretation des Mechanismus der Erzeugung der Thermokraft nicht mehr einfach. Das Vorzeichen der Thermokraft(als solches wird immer das Vorzeichen der heissen Elektroden genommen) bleibt aber immer charakteristisch für die Art der überwiegenden Ladungsträger. In einem idealen Eigenhalbleiter ist die Thermokraft null.

IV 2. Die Änderung der Thermokraft mit der Ladungsträgerkonzentration

Es gibt in der Literatur eine Reihe von Thermokraftfor-

meln für Halbleiter. G. LAUTZ (104) hat eine allgemeine Thermokraftformel für nicht entartete Halbleiter abgeleitet und vereinfachte die Näherungsformel für spezielle Mischleitungstypen. Im Falle von Chrom(3)oxyd, rein und dotiert, wurde diese Formel von FISCHER u. LORENZ (50-52) angewandt und als richtig bewiesen. Wir halten uns bei der vorliegenden Arbeit an dieses Modell, wobei es uns auf eine qualitative Übereinstimmung ankommt, da natürlich die Spezifität der Oberflächevorgänge keine quantitative Übereinstimmung erlaubt.

Im Falle von überwiegender Elektronenleitung ergibt sich aus der allgemeinen Thermokraftformel

$$\varphi = \frac{K}{e} \cdot \left(2 - \ln \frac{n}{n_o} \right) \qquad (81,1)$$

φ = Thermokraft, K = Boltzmann-Konstante, e = Elementarladung, n = Elektronenkonzentration, n_o = Entartungskonzentration der Elektronen.

Als Vorzeichen der Thermokraft wird das Vorzeichen der heissen Elektrode betrachtet. Damit ist bei Elektronenleitung die Thermokraft positiv und bei Defektelektronenleitung die Thermokraft negativ. Wenn wir obige Formel nach der Elektronenkonzentration lösen, bekommen wir den Ausdruck:

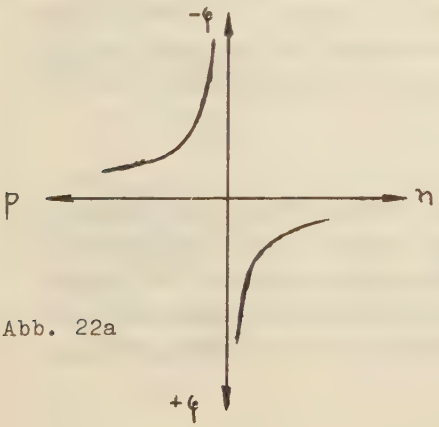


Abb. 22a

$$\ln \frac{n}{n_o} = 2 - \left[\varphi \cdot \frac{e}{K} \right]$$

Wenn also φ zunimmt, wird die Elektronenkonzentration abnehmen. Im Falle von überwiegender Defektelektronenleitung ergibt sich aus der allgemeinen Thermokraftformel:

$$\varphi = -\frac{K}{e}\left(2 - \ln\frac{p}{p_o}\right) \qquad (82,1)$$

$$\text{oder} \quad \ln\frac{P}{P_o} = 2 - \left[(-\varphi)\cdot\frac{e}{K}\right]$$

Bei zunehmender Defektelektronenkonzentration nimmt $|-\varphi|$ ab oder $-\varphi$ zu. Bei abnehmender Defektelektronenkonzentration (oder zunehmender Elektronenkonzentration) nimmt $|-\varphi|$ zu oder $-\varphi$ ab. (Abb. 22a).

Diese Art der Abhängigkeit der Thermokraft von der Ladungsträgerkonzentration wurde auch von PARRAVANO (105) bei der Chemisorption von verschiedenen Gasen auf reinem NiO sowie von SCHLOSSER (106) bei dotiertem NiO und von JONKER (110) bei Ferriten u.a. beobachtet.

IV 3. Apparativer Aufbau

Zweck unserer Messungen war, die Thermokraft von verschieden dotierten Chromoxyden zu ermitteln und zwar im Temperaturbereich von ca. 350 bis 800°C. Wir wollten ausserdem die eventuelle Änderung dieser Thermokräfte während der Katalyse und der Chemisorption von O_2 und SO_2 untersuchen. Wir legten während dieser Messungen grossen Wert darauf, den Katalysator unter Bedingungen zu untersuchen, die möglichst gleich den Bedingungen während der katalytischen Messungen (Teil I) waren. Wir haben daher die Thermokräfte in einem strömenden System gemessen und die Katalysatoren ohne Vakuum-Vorbehandlung untersucht.

IV 3. a) Die Zelle

Abb. 23 (1 und 2) zeigen die Zelle, die für die Messungen der Thermokraft verwendet wurde. Die Zelle hatte die Gestalt einer Presse, zwischen deren Platten die Chrom-(3)oxydpillen und die zwei Platinelektroden gehalten wurden. Die zwei Platten der Zelle (A, B) waren aus Ergan.

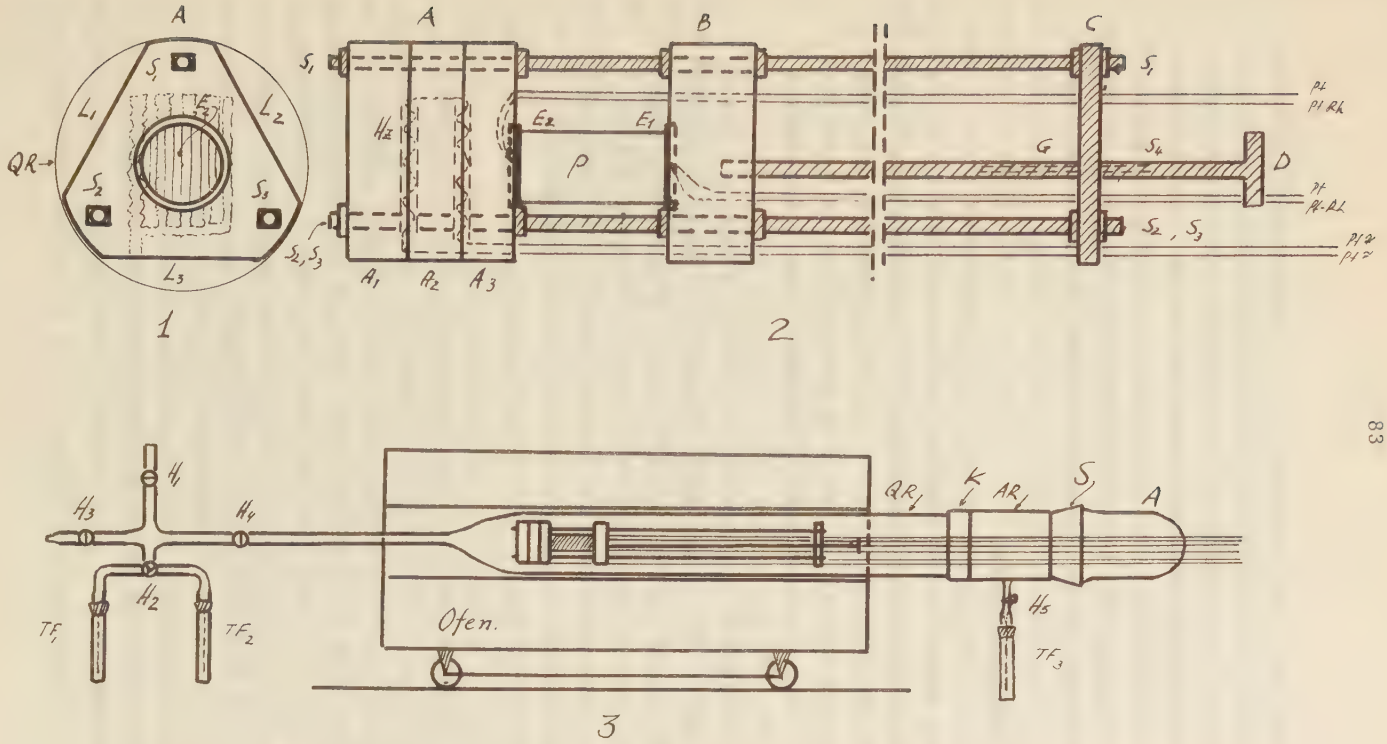


Abb. 23 : 1. Frontale Ansicht des Erganblockes A. 2. Zelle für die Messung der Thermokraft. 3. Apparatur für die Messung der Thermokraft von Katalysatoren während der Chemisorption und der katalytischen Reaktion.

Sie wurden mit drei Stangen S_1, S_2, S_3, und einer Scheibe C aus säure- und hitzebeständigem Stahl zusammengehalten. Durch Drehung der Stange S_4 im Gewinde G wurde die Pille P an die Elektroden zwischen den Platten A und B gepresst. Der Erganblock A war aus drei kleineren Erganscheiben A_1, A_2 und A_3 zusammengestellt, deren Berührungsfläche Rillen für die Heizspirale aus Platin Hz aufwiesen.

IV 3. b) Die Apparatur

Die Zelle wurde in ein breites Quarzrohr (Abb. 23,3) durch den Schliff S eingeführt. Um die Anwendung eines kostspieligen Quarzschliffes (Ø 40 mm) zu vermeiden, wurde das Quarzrohr mit einem Rohr aus AR-Glas AR verkittet, das mit einem grossen Schliff versehen war. Im unteren Teil dieses Rohres befand sich die Falle F_3, in der die Abgase absorbiert und untersucht werden konnten. Der Schliff wurde mit einem Schliffstopfen A abgeschlossen; durch Öffnungen dieses Schliffstopfen A wurde die Drahtzuführung der Zelle geleitet. Diese Öffnungen wurden durch Apiezonwachs gasdicht geschlossen. Die Schenkel der Thermoelemente waren innerhalb der Glasapparatur durch dünne Phythagorasröhrchen isoliert.

Die den Gasmischungsteil der Apparatur (Abb. 23,2) verlassenden Gase wurden durch den Hahn H_1 in die Apparatur für Thermokraftmessungen geleitet (Abb. 23,3). Durch den Dreiweghahn H_2 konnten diese Gase in eine der Fallen TF_1 und TF_2 geleitet und auf ihren SO_2-Gehalt untersucht werden. Nach Einstellung einer konstanten Gasmischung konnten die Gase durch die Aussparungen L_1, L_2, L_3 (Abb. 23,1) der Zelle die Katalysatorpille erreichen und schliesslich mit dem Reaktionsprodukt gemischt durch den Hahn 5 und die Falle TF_3 (Abb. 23,3) in den Abzug geleitet werden.

IV 3. c) Die Schaltung

Abb. 24 zeigt das Schaltbild der Apparatur. Auf jeder Pt-Elektrode war ein Thermoelement (Pt-RhPt) angeschweisst. Durch einen Umschalter konnte man sowohl die Spannung zwischen den gleichen Schenkeln der zwei verschiedenen Thermoelemente messen, als auch die Spannung zwischen den zwei verschiedenen Schenkeln jedes der beiden einzelnen Thermoelemente feststellen. Die erste Messung lieferte nach Umrechnung die Thermokraft und die zwei weiteren die Temperaturen der zwei Pt-Elektroden. Die Spannung wurde mit einem Diesselhorstkompensator mit fünf Dekaden gemessen.

IV 4. Fehlerquellen. Reproduzierbarkeit

Zuerst wurden blinde Versuche (Block A und B aufeinander gepresst) durchgeführt, so dass die katalytische Wirksamkeit der leeren Zelle geprüft werden konnte. Sie war so klein, dass man nicht befürchten musste, dass der Katalysator einer anderen Gaszusammensetzung als der beabsichtigten ausgesetzt war.

Dann wurde der Einfluss festgestellt, den der Temperaturgradient auf die Thermokraft der verschiedenen Proben ausübt. Mit unserer Anordnung konnten wir bis zu einem Temperaturunterschied von 300°C längst einer Pille von ca. 2 cm Länge kommen. Die Thermokraft pro Grad C war immer unabhängig von dem Temperaturunterschied zwischen den Elektroden bei Temperaturunterschieden bis 60°/cm. Unterhalb diesem Temperaturunterschied haben wir keine Messung vorgenommen, damit wir von Korngrenzeinflüssen verfälschte Ergebnisse vermeiden (108).

Eine Verfälschung der Thermokraft von Chrom(3)oxyd ist bei Temperaturen über 850°C eingetreten. In diesem Temperaturbereich wurde die heisse Elektrode positiv

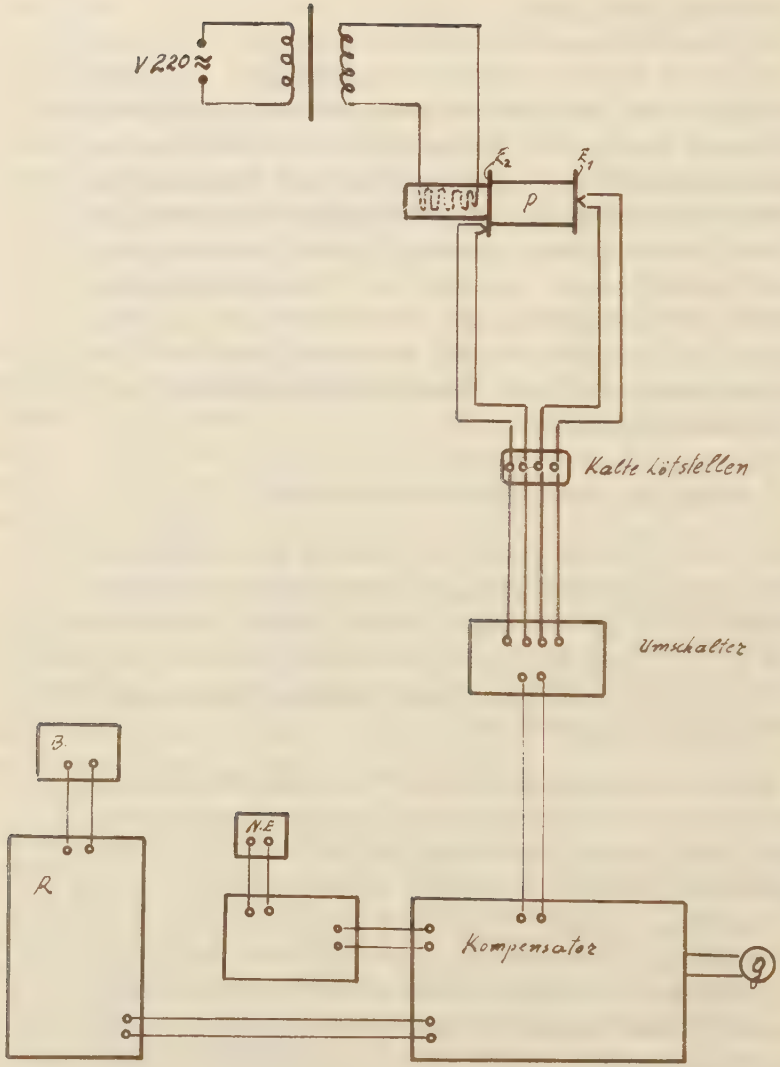


Abb. 24 : Schaltbild der Apparatur für die Messung der Thermokraft.

und gab den Eindruck einer Änderung des Leitungstypes. Die Thermokraft stieg bei 990°C auf +3,8 mV/°C ! Wir haben die Messungen unterbrochen, da die Dekaden des Kompensators nicht für die Messung solcher Spannungen ausreichten. Wir haben anschliessend zwischen die Erganblöcke und die Platinelektroden dünne Pillen aus Aluminiumoxyd gelegt und die Messungen wiederholt. Die Thermokraft blieb bis 950°C bei -0,5 mV/°C konstant. Höhere Temperaturen konnten wir nicht mehr erzeugen, da der Abstand zwischen der Platinheizung und den Elektroden durch die Aluminiumoxydpille zu gross wurde. Es scheint, dass die Erganzelle um ca. 900°C leitend wird und die wahre Thermospannung von der Heizspannung im Erganblock A beeinflusst wird. Diese Erscheinung wurde vom SO_2 besonders beeinflusst.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war ca. 10%, wobei sie bei manchen Messungen besser als 5% war. Zwischen verschiedenen Pillen der gleichen Substanz gab es manchmal Parallel-Verschiebungen der Thermokraft-Temperatur-Kurven, die jedoch nur im Falle von Chrom(3)oxyd + 0,1 Mol % SnO_2 bis 20% betrugen. Diese Parallel-Verschiebungen sind auf mangelnde Reproduzierbarkeit der Kontaktwiderstände zurückzuführen (S.101). Die Einstellung der Thermokraft hat in fast allen Fällen nach der Einstellung der Temperatur schnell stattgefunden. Diese letztere konnte jedoch nur sehr langsam eingestellt werden, da die Pt-Heizwicklung gut isoliert und dadurch sehr empfindlich war. Nur in Fällen, wo tiefgreifende Änderungen des Katalysators durch die Gasatmosphäre hervorgerufen wurden, war die Einstellung der endgültigen Thermokraftwerte stark von der Zeit abhängig (Abb. 34, Kurve B).

Die Reversibilität der Messungen war gut. Thermokraftmessungen sowohl beim Erhitzen als auch beim Abkühlen zeigten keinen Unterschied innerhalb der Reproduzierbarkeitgrenzen.

IV 5. Messungen der Thermokraft als Funktion der Temperatur und der Gasatmosphäre. Diskussion der Messergebnisse

IV 5. a) Thermokraftmessungen an Chrom(3)oxyd

Das verwendete Chrom(3)oxyd wurde nach der auf S. 35 beschriebenen Methode aus Chromsäureanhydrid (CrO_3 p.a. Merck) hergestellt, in Pillen gepresst und 4 Stunden bei 1400°C gesintert. Die Thermokraft wurde zwischen ca. 400 und 840°C gemessen und zwar als Funktion der Temperatur in O_2, SO_2 und O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre.

Um eine so saubere Oberfläche der Katalysatoren wie in einem strömenden System überhaupt möglich zu erhalten, wurden die Pillen genau wie bei den Messungen der AE zuerst bis auf ca. 900°C erhitzt und ihre Thermokraft beim Abkühlen gemessen. Beim Wiedererhitzen wurden dann mehrere Punkte nochmals gemessen.

Zuerst wurde die Thermokraft von "reinem" Chrom(3)oxyd in Sauerstoffatmosphäre gemessen. Abb. 25 zeigt die erhaltenen Punkte nach einer dieser Messungen. Die Thermokraft des Chrom(3)oxyds bleibt zwischen 400 und 770°C auf -0,5 mv/°C konstant. Das Vorzeichen der Thermokraft ist negativ (S.80), d.h. dass das Chrom(3)oxyd sich als Defektelektronenleiter (S. 22) verhält. FISCHER u. LORENZ (50-52) geben für Messungen zwischen 800 und 1250°C eine negative Thermokraft von -0,6 mV/°C an. Unsere Werte liegen bei Temperaturen zwischen 400 bis 770°C ca. 17% niedriger. Angesicht des viel grösseren Korngrenzeneinflusses in diesem Temperaturbereich ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Diese ist umso bemerkenswerter als wir keine besonderen Massnahmen für die Überwindung der Kontaktwiderstände zwischen Katalysatorpille und Platinelektroden getroffen haben, um die katalytischen Eigenschaften der Substanz nicht zu beeinflussen.

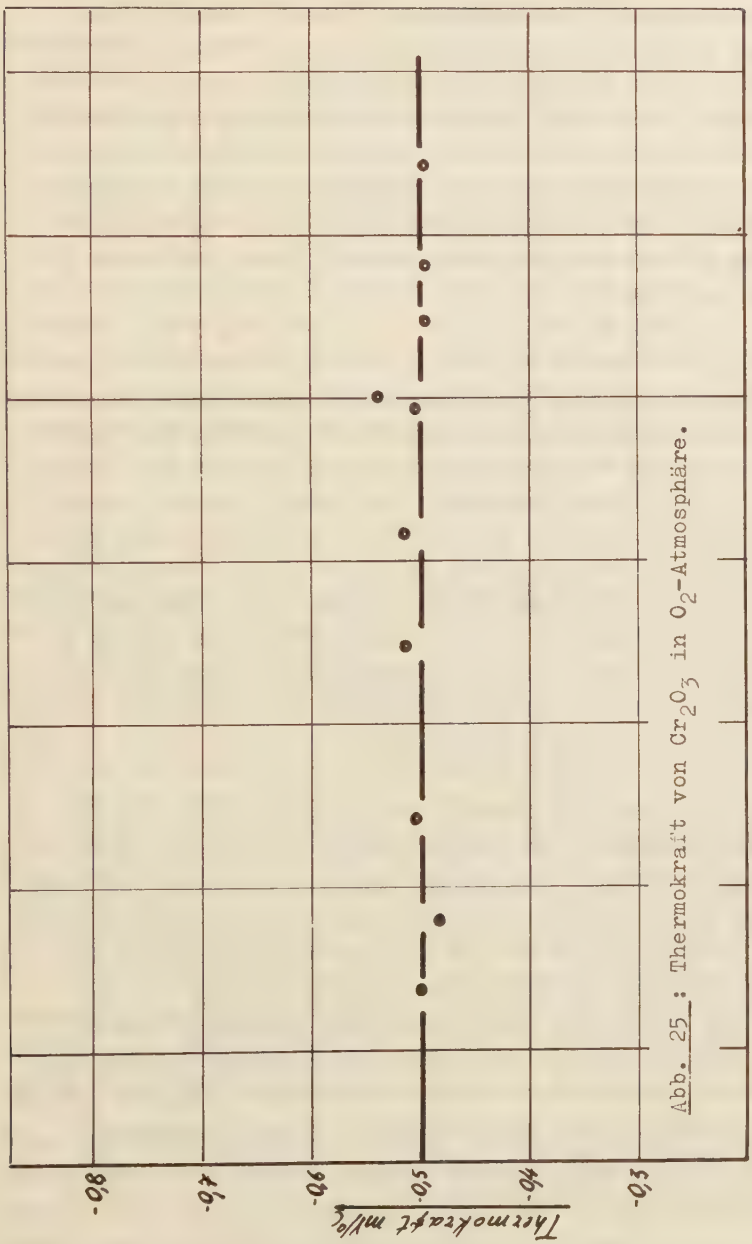


Abb. 25 : Thermokraft von Cr_2O_3 in O_2-Atmosphäre.

Wegen der hohen Sinterungstemperatur des Chrom(3)oxyds und des grossen Temperaturunterschiedes zwischen den Elektroden ist der Einfluss der Korngrenzenwiderstände klein geblieben. Dies ist ein weiterer entscheidender Vorteil der Thermokraftmessungen gegenüber Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Letztere liefern im Temperaturbereich, der für die katalytischen Untersuchungen von Bedeutung ist, nur mit grossem Aufwand (hohe Frequenz) zuverlässige Ergebnisse.

Wie wir schon erwähnten, ist für eine kleine Abhängigkeit der Thermokraft von den Korngrenzenwiderständen ein grosser Temperaturunterschied zwischen den Elektroden Bedingung. Diese Bedingung bezeichnet die Grenzen der Anwendung von Thermokraftmessungen bei katalytischen Problemen. Unterhalb 350°C bereitet die Erzeugung eines grossen Temperaturunterschiedes zwischen den Elektroden technische Schwierigkeiten. Auch wenn man den äusseren elektrischen Ofen (Abb. 23,3) ausschaltet und die Platte B (Abb. 23,2) abkühlt, wird der Temperaturunterschied der Elektroden durch Strahlungseinflüsse und durch die Wärmeleitfähigkeit der Gase verringert.

Die Konstanz der Thermokraft von Cr_2O_3 in Sauerstoffatmosphäre bedeutet, dass keine Sauerstoffchemisorption mit elektronischer Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator in diesem Temperaturbereich stattfindet. Man kann diese Erscheinung durch die sehr kleine Oberfläche des hochgesinterten Chrom(3)oxyds (BET Oberfläche mit N_2: 0,9 m^2/g) erklären. Diese Erklärung überzeugt jedoch nicht völlig, da, wie wir etwas später sehen werden, das Schwefeldioxyd im Sinne einer Donatorchemisorption ($SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{++} + 2e$) reichlich adsorbiert wird. Sauerstoff aber wird bei nicht hochgesintertem Chrom(3)oxyd sehr gut chemisorbiert (109).

Das Problem der Sauerstoffchemisorption an Chrom(3)oxyd

ist ein Fall des allgemeineren Problemes der Chemisorption von Akzeptorsubstraten an Defektelektronenleitern. Die wenigen vorliegenden Untersuchungen an solchen Systemen z.B. Chemisorption von Sauerstoff an Cu_2O, NiO, CoO, MnO zeigen eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration des Oxyds (111, 112). Eine erstaunliche Tatsache haben die Messungen der Sauerstoffchemisorption an p-Germanium von PERZL (119) gezeigt. Bei -196°C findet eine Zunahme der Defektelektronenkonzentration statt, d.h. es werden bei dieser Temperatur dem p-Germanium vom Sauerstoff Elektronen entzogen. Dieser ist wohl der exstremster bekannte Fall einer kumulativen Sauerstoffchemisorption. Kalorimetrische Messungen der Chemisorption von O_2 an p-leitenden Oxyden (14, 18) zeigen eine grosse Bedeckung der Oberfläche (S. 27).

Es scheint, dass die bei tiefen Temperaturen überlagerte Defektelektronenleitung des eigenhalbleitenden Chrom(3)-oxyds nicht in der Lage ist, eine solche O_2-Chemisorption hervorzurufen. Den Grund dafür muss man vielleicht in den strukturellen und Bindungsverhältnissen des Cr_2O_3 suchen, die keine grossen Abweichungen von der Stöchiometrie begünstigen. Bei nicht hochgesintertem Chrom(3)oxyd ist die Unordnung des Gitters viel grösser(Verbreiterung der Linien der Röntgen-Beugungsdiagramme); dadurch wird eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung leichter möglich. Es wäre jedenfalls sehr interessant, die Chemisorption von O_2 bei nicht hochgesintertem Chrom-(3)oxyd anhand von Thermokraftmessungen zu verfolgen, um eventuell Aussagen über ihren elektronischen Mechanismus erhalten zu können. Man sollte eine kumulative Chemisorption erwarten (S.25).

Nach diesen Messungen wurde die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre gemessen (Abb. 26). Unterhalb 650°C ist die Thermokraft grösser als in O_2-Atmosphäre (Abb. 27, Kurve 3).

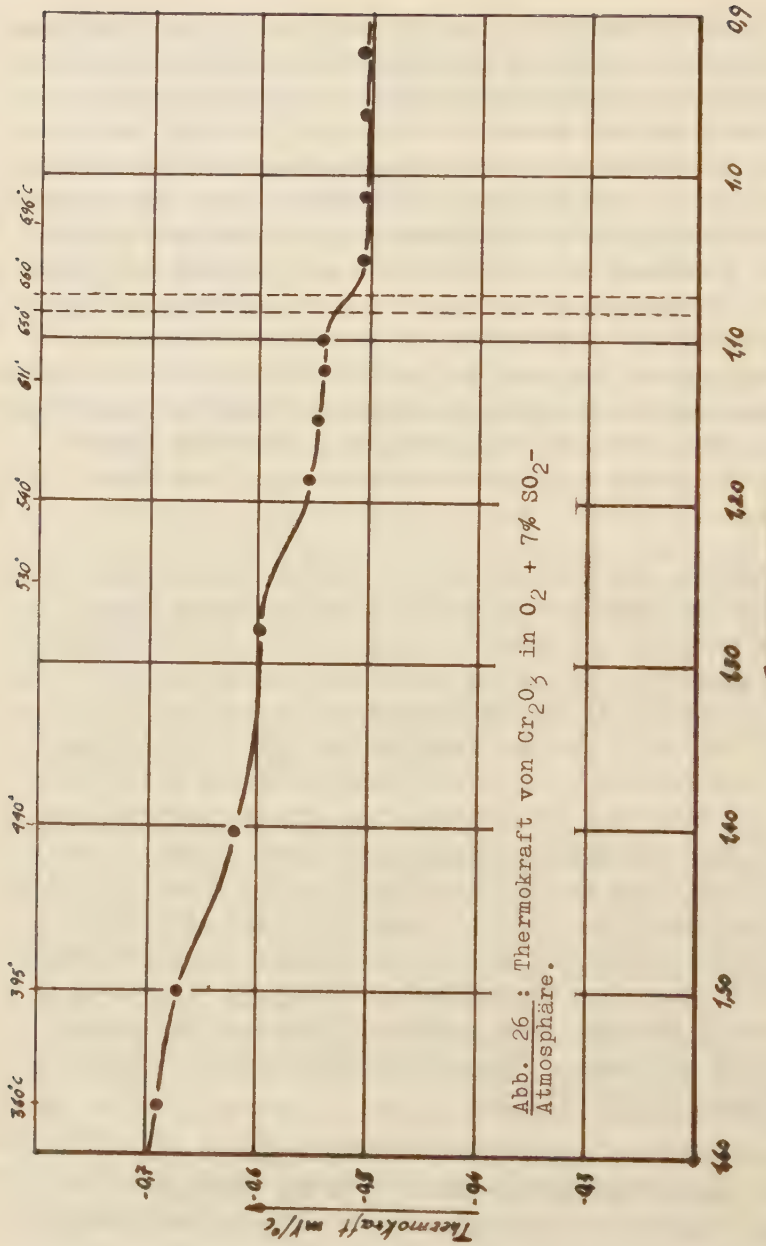


Abb. 26: Thermokraft von Cr_2O_3 in O_2 + 7% SO_2– Atmosphäre.

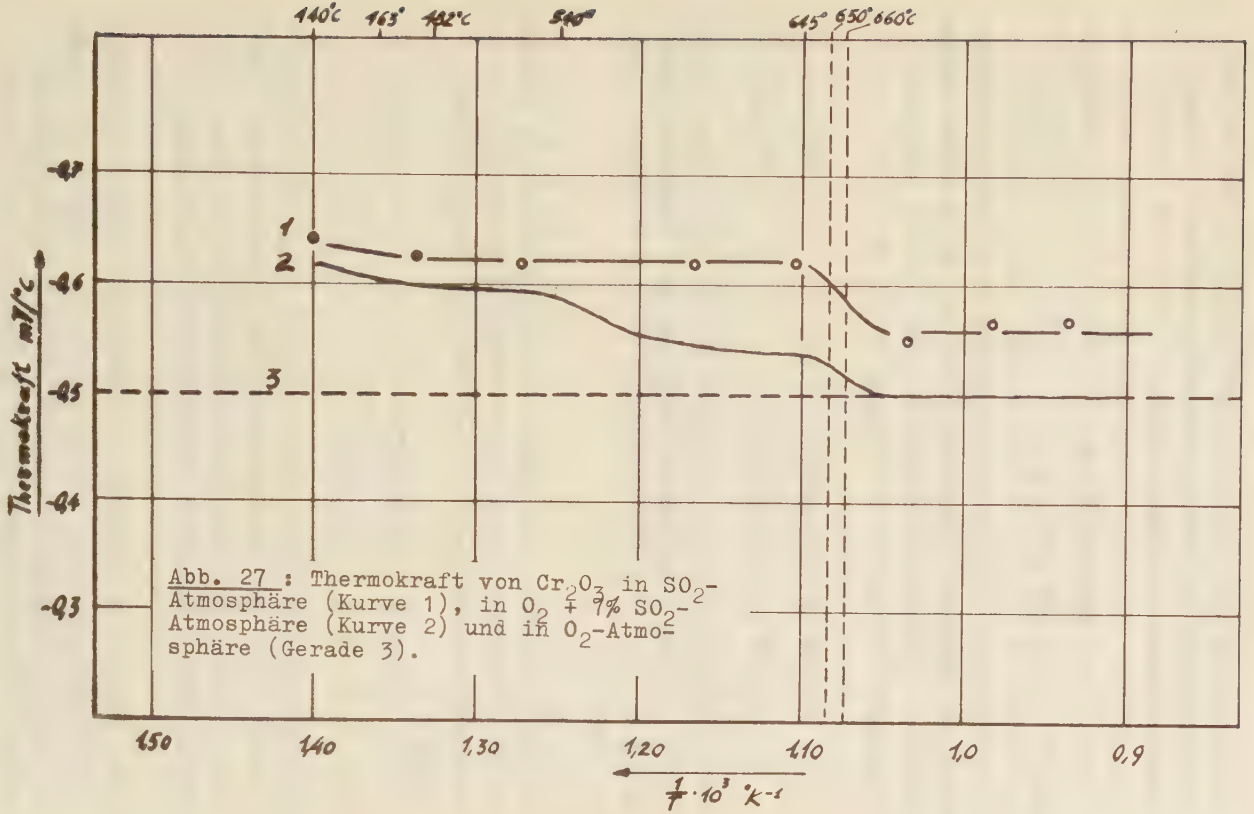


Abb. 27 : Thermokraft von Cr_2O_3 in SO_2-Atmosphäre (Kurve 1), in O_2 + 1% SO_2-Atmosphäre (Kurve 2) und in O_2-Atmosphäre (Gerade 3).

Dies bedeutet eine erhöhte Elektronenkonzentration des Chrom(3)oxyds, die auf eine Donatorchemisorption des Schwefeldioxyds im Sinne von

$$SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{++} + 2\ominus \qquad (66,1a)$$

oder $$SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{+} + \ominus \qquad (94,1a)$$

zurückzuführen ist. Wir können natürlich anhand unserer Messungen zwischen Gleichung 66,1a und 94,1a nicht unterscheiden. Eine Donatorchemisorption von SO_2 kann auch folgendermassen gedeutet werden:

$$2\oplus + SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{++} \qquad (66,1b)$$

$$\oplus + SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{+} \qquad (94,1b)$$

Die Gleichungen 66,1a, 94,1a und 66,1b, 94,1b sind gleichwertig. Dieser Mechanismus wird von den Thermokraftmessungen an Cr_2O_3 in SO_2-Atmosphäre völlig bestätigt (Abb. 27, Kurve 1).

Nun wurde im Falle der Schwefeldioxydoxydation an Vanadinpentoxyd (n-Leiter) (36,96,35) ein Akzeptorschritt als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, im Sinne der Gleichung

$$2\ominus + SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{--} \qquad (68,1)$$

oder $$2\ominus + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons O^{--}$$

Es liegt daher hier ein ähnlicher Fall vor, wie SCHWAB u. BLOCK (7,8) bei der CO-Oxydation gefunden haben. An einem p-Leiter ist ein Donatorschritt und an einem n-Leiter ein Akzeptorschritt geschwindigkeitsbestimmend.

Eine sprunghafte Änderung der Chemisorption des Schwefeldioxyds tritt bei ca. 650°C (Ab. 26, 27, Kurve 1). Oberhalb dieser Temperatur konnten wir praktisch keine Chemisorption von Schwefeldioxyd nachweisen. Die Thermo-

kraft-Temperaturkurve überlappt sich (innerhalb der Fehlergrenze) mit der entsprechenden Kurve in Sauerstoff-Atmosphäre. Im gleichen Temperaturbereich (zwischen 650-659°C) erscheint bei der AE-Gerade (Abb. 14) ein Unstetigkeitspunkt, und bei höheren Temperaturen wird die AE von 34,8 kcal/Mol auf 31,3 kcal/Mol herabgesetzt. Es scheint also, dass die starke Chemisorption von SO_2 die Reaktion nicht begünstigt. In einem solchen Fall scheint ein RIDEAL-Mechanismus im Sinne etwa der Gleichungen

$$SO_2 + \oplus \rightleftharpoons SO_2^+{}_{chem} \qquad (94,1b)$$

$$SO_2^+ + 1/2\ O_{2\ g} \rightleftharpoons SO_3 + \oplus \qquad (95,1)$$

möglich. Bei tieferen Temperaturen kommt die Reaktion sehr schnell zum Stillstand (611°C). Bei Temperaturen, die die Chemisorption von Schwefeldioxyd begünstigen, könnte man einen Hinshelwood-Mechanismus als möglich ansehen:

$$2 \oplus + SO_{2\ g} \rightleftharpoons SO_2^{++}{}_{chem} \qquad (66,1b)$$

$$1/2\ O_2 + 2 \ominus \rightleftharpoons O^{--}{}_{chem} \qquad (95,2)$$

$$SO_2^{++}{}_{chem} + O^{--}{}_{chem} \rightleftharpoons SO_3 \qquad (95,3)$$

Die Thermokraft in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre bei tiefen Temperaturen steigt bis auf 0,7 mV/°C (Abb. 26). In der Nähe von 400°C steigt die Thermokraft schneller. Wie wir schon erwähnten, ist dieser Temperaturbereich charakteristisch für die katalytischen Eigenschaften des Cr_2O_3. Unterhalb dieser Temperatur wird SO_2 stärker chemisorbiert. Dies ist im Einklang mit dem Befund von GRIFFITH (25, 26), dass die AE der elektrischen Leitfähigkeit von Cr_2O_3 in H_2-Atmosphäre (Donatorchemisorption $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2 \ominus$) viel geringer unterhalb 420°C als über dieser Temperatur ist. In H_2-Atmosphäre ist Cr_2O_3 Elektronenleiter (25, 26), und seine Leitfähigkeit wird hauptsächlich von den Elektronen des chemisorbierten Wasserstoffes be-

stritten. Eine kleine AE der Leitfähigkeit kann auf eine starke Chemisorption von Wasserstoff hinweisen.

Abb. 27, Kurve 1 zeigt die Thermokraft-Temperaturkurve in SO_2-Atmosphäre. Wie wir schon erwähnten, liegt auch diese Kurve über der in Sauerstoffatmosphäre und weist dadurch auf eine Donatorchemisorption des Schwefeldioxyds hin. Zwischen 440 und 800°C liegt die Thermokraft in SO_2-Atmosphäre höher als die Thermokraft in O_2 + 7%-Atmosphäre. Wir haben daher eine Abhängigkeit der chemisorbierten Menge von dem Schwefeldioxydpartialdruck.

Der zwischen 650 und 660°C sowohl bei der AE der Reaktion über Cr_2O_3 als auch bei der Thermokraft in O_2 + 7% SO_2 vorkommende Knickpunkt erscheint auch bei der ThK- $\frac{1}{T}$ -Kurve in SO_2-Atmosphäre. Die Bedeutung dieses Knickpunktes konnte man in einer eventuellen Änderung des Mechanismus der Desorption von SO_2 über dieser Temperatur suchen.

Ferner ist es bemerkenswert, dass bei dem Vergleich zwischen den Kurven in SO_2 und in O_2 + 7%-Atmosphäre (Abb. 27, Kurven 1 und 2) die Thermokraft in SO_2-Atmosphäre zwischen 460 und 645°C konstant auf 0,625 mV/°C bleibt, um dann bei ca. 650°C sprunghaft auf 0,55 mV/°C herabzusinken. In O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre weist die ThK- $\frac{1}{T}$ - Kurve zwischen 460 und 645°C noch einen Knickpunkt bei 510°C auf. Dieser Knickpunkt deutet eventuell auf den Anfang der katalytischen Reaktion auf der Oberfläche des Chrom(3)oxyds hin. Nach Gleichung 95,2 werden Elektronen vom Katalysator abgenommen, die Thermokraft sinkt und an der Oberfläche wird SO_3 gebildet. Mit steigender Temperatur wird der Umsatz grösser, und über 600°C kann man die Reaktion leicht verfolgen.

IV 5. b) Thermokraftmessungen an Cr_2O_3 + 2,2 Mol % NiO

Bei Dotierung mit NiO wird die Thermokraft des Chrom(3)-

oxyds kleiner d.h. die Defektelektronenkonzentration wird grösser. Dies ist im Einklang mit der Einbaugleichung von NiO (Gleichung 23,3), wonach bei der Dotierung mit NiO dem Chrom(3)oxyd Defektelektronen "zugeführt" werden, und mit den Leitfähigkeitsmessungen von HAUFFE u. BLOCK (97). FISCHER u. LORENZ (50) haben eine Änderung der Leitfähigkeit des Chrom(3)oxyds bei der Dotierung mit NiO aber merkwürdigerweise keine Änderung der Thermokraft bei Temperaturen zwischen 810 und 1250°C beobachtet. Unsere Messergebnisse (Abb. 28) zeigen eine Abnahme der Thermokraft um mehr als -0,2 mV/°C. Bis ca. 450°C nimmt die ThK mit steigender Temperatur etwas ab. Bei höheren Temperaturen bis zu 870°C bleibt die ThK auf 0,28 mV/°C konstant. Die Messungen zeigen eine völlige Unabhängigkeit der ThK von der Art der Gasatmosphäre. Wir haben zahlreiche Messungen in Luft, Sauerstoff-, Lampenstickstoff-, O_2 + 7% SO_2- und SO_2-Atmosphäre durchgeführt. Die ThK- $\frac{1}{T}$ - Kurve blieb bei allen diesen Messungen innerhalb der Fehlergrenze (< 10%) horizontal. Die Möglichkeiten einer Erklärung dieses Phänomens sind viele, ihre experimentelle Untersuchung liegt jedoch ausserhalb der Grenzen dieser Arbeit.

Zu unserem Zweck müssen wir uns mit den drei experimentellen Befunden begnügen : Erhöhung der DE, Herabsetzung der AE und keine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Katalysator.

Die Tatsache, dass die Thermokraft des Chrom(3)oxyds + 2,2 Mol % NiO in Sauerstoff- und Stickstoff-Atmosphäre gleich bleibt, kann man folgendermassen erklären: Die Einbaugleichung von NiO lautet (siehe S. 23)

$$\frac{1}{4}\,O_{2\,(g)} + NiO \rightleftharpoons Ni_{\bullet}^{\prime}(Cr^{3+}) + \oplus + \frac{1}{2}\,Cr_2O_3 \qquad (23,3)$$

Man kann bei dieser Gleichung das Massenwirkungsgesetz anwenden :

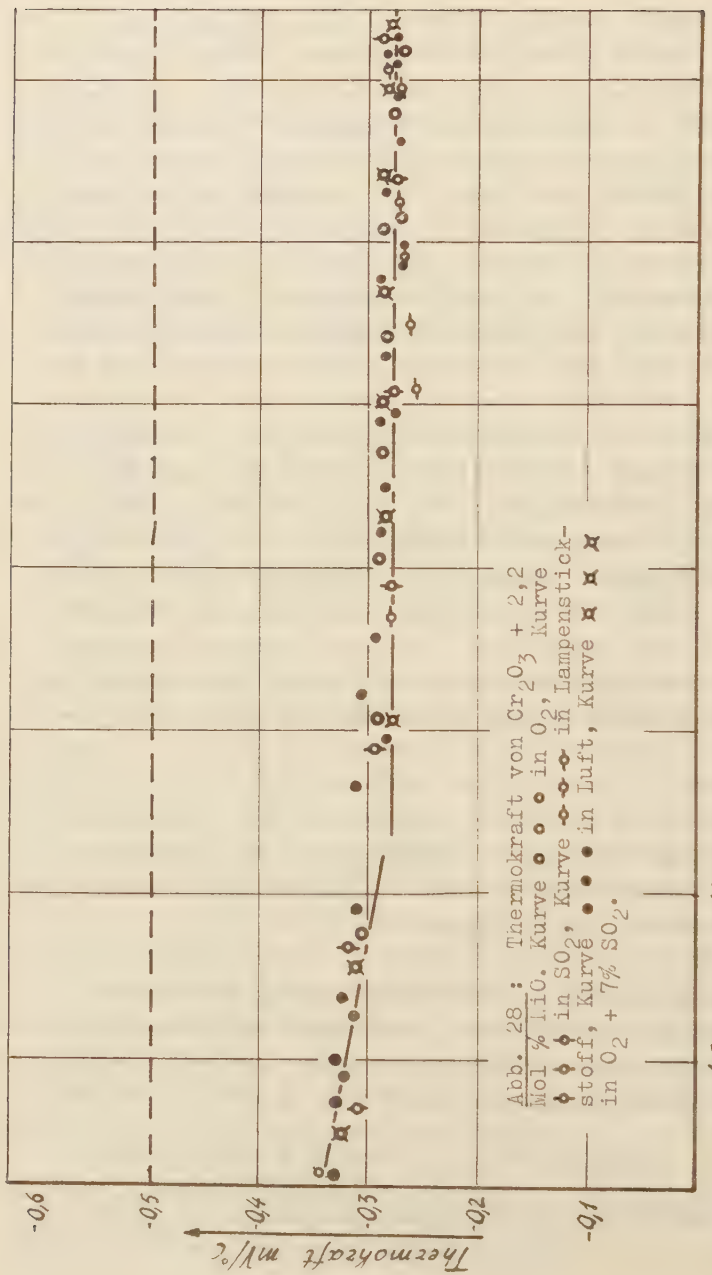


Abb. 28 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 2,2 Mol % TiO. Kurve o o o in O_2, Kurve ϕ ϕ ϕ in SO_2, Kurve ϕ-ϕ-ϕ-ϕ in Lampenstickstoff, Kurve • • • in Luft, Kurve ¤ ¤ ¤ in O_2 + 7% SO_2.

$$K = \frac{x_{Ni} \cdot x_{\oplus}}{A_{NiO} \cdot P_{O_2}\,1/4}$$

oder

$$A_{NiO} \cdot P_{O_2}\,1/4 = \frac{x_{Ni} \cdot x_{\oplus}}{K} \qquad (99,1)$$

Im Bereich der festen NiO-Lösung im Chrom(3)oxyd hängt die DE sowohl von der Aktivität des gelösten Nickeloxydes als auch von dem Sauerstoffpartialdruck ab; wenn eine feste Lösung vorliegt, ist die Konzentration der gelösten Nickel-Kationen konstant, da das ganze Nickeloxyd gelöst ist. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung ist

$$x_{Me} = x_{\bullet} = \text{konst.}$$

Dementsprechend wird Gleichung 99,1

$$A_{NiO} \cdot P_{O_2}\,1/4 = K' \qquad (99,2)$$

Bei Änderung des Sauerstoffpartialdruckes kann nur die Aktivität des gelösten Nickeloxyds beeinflusst werden und nicht die DE.

Anders ist es natürlich, wenn nicht das ganze Nickeloxyd im Chrom(3)oxyd gelöst wird. Man kann dann die Aktivität von Nickeloxyd in die Konstante K einbeziehen

$$K'' = \frac{x_{Ni} \cdot x_{\oplus}}{P_{O_2}\,1/4}$$

In diesem Falle ist die DE vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Unsere Messungen der Thermokraft in Sauerstoff und Stickstoff haben eine Unabhängigkeit der DE vom Sauerstoffpartialdruck ergeben. Dies bedeutet, dass die Nickeloxyddotierung ihre Löslichkeitgrenzen im Chrom(3)-oxyd nicht überschritten hat.

Die Tatsache, dass die ThK in O_2, O_2 + 7% SO_2 und in SO_2-Atmosphäre gleich geblieben ist, zeigt, dass keine elektronische Wechselwirkung zwischen SO_2 und dotiertem Chrom-

(3)oxyd stattfindet.

Versuchen wir uns die für eine Donator-SO_2-Chemisorption günstigen aktiven Zentren vorzustellen. Es erscheint wahrscheinlicher, dass solche aktive Zentren Defektstellen im Chrom(3)oxydgitter sein können, die positiver im Vergleich mit ihren benachbarten Gitterstellen sind. Ihre positive Ladung wird selbstverständlich der Elektroneutralität halber von freien Elektronen kompensiert. Es erscheint jedoch plausibel, dass ein SO_2-Molekül seine Elektronen an solche Stellen abgibt. Diese Defektstellen entstehen gerade beim Einbau von höherwertigen Kationen im Gitter. Im Falle von "reinem" Chrom(3)oxyd können solche Kationen nach WELLER u. VOLTZ (113) höherwertige Chromionen sein. Bei einer Dotierung mit 2,2 Mol % NiO werden viele relativ negative Defektstellen $Ni^{2+}\bullet'$ (Cr^{3+})(S. 19) an der Oberfläche des Chrom(3)oxydes erzeugt, die die höherwertigen Chromionen verdrängen. Es ist daher wahrscheinlich, dass beim Chrom(3)oxyd eine Donatorchemisorption von SO_2 und dagegen beim mit 2,2 Mol % NiO dotierten Chrom(3)oxyd keine SO_2-Chemisorption stattfindet. Für die Feststellung des Reaktions-Mechanismus ist man auf kinetische Messungen angewiesen.

Eine Hemmung der Chemisorption bei der Dotierung trotz günstiger Lage des Fermi-Niveaus des Adsorbens wurde auch von SCHLOSSER festgestellt. Bei der Dotierung von Nickeldioxyd mit Lithiumoxyd tritt eine Erhöhung der DE (106) und eine starke Abnahme der Donatorchemisorption des Kohlenmonoxyds ein (114). HAUFFE (115) erklärte diese Erscheinung mit der Annahme, dass die Kationenlücken der Oberfläche an der Chemisorption teilnehmen. Bei einer Dotierung mit Lithiumoxyd werden nach ihm die Kationenlücken besetzt und die Chemisorption von CO gehemmt.

IV 5. c) Thermokraftmessungen an Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2

Abb. 29 zeigt die Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in Sauerstoffatmosphäre. Die Geraden 1, 2 und 3 wurden bei verschiedenen Pillen gemessen. Die Fehlergrenzen sind ca. 20%. Man kann also nicht entscheiden, ob ein Einbau von Sn-Kationen ins Gitter des Chrom(3)oxyds stattgefunden hat. PARRAVANO (105) beobachtete ähnliche Änderungen der Thermokraft von NiO-Pillen mit verschiedener "Vorgeschichte". Er hat diese Erscheinung auf Korngrenzeneinflüsse zurückgeführt. In unserem Fall waren die Katalysatorpillen bei 1400°C gesintert, und es wurde mit sehr grossem Temperaturunterschied zwischen den Elektroden gemessen, so dass man 20% Schwankungen nicht nur mit Korngrenzeneinflüssen erklären kann. Wir sind der Meinung, dass diese Schwankungen eher apparativ bedingt sind, und zwar wegen der Durchführung der Messungen unter verschiedenem axialem Drucken oder unter nicht genau axialem Druck. In diesem Fall befindet sich nicht die gesamte Stirnfläche der Pillen mit den Elektroden in Berührung, und die Kontaktwiderstände sind in jedem Fall verschieden.

Unter diesen Bedingungen versuchten wir, eine Aussage über die Art des Einbaus der Dotierung aus der Änderung der ThK einer Pille durch die Einwirkung verschiedener Gasatmosphären zu erhalten. Nach den Geraden der Abb. 29 und der Abb. 20 erscheint eine vollständige Lösung des SnO_2 im Gitter des Chromtrioxyds als unwahrscheinlich. Sonst hätte man grössere Änderungen der ThK und der Leitfähigkeit gemessen. Wir können jetzt das MWG auf Einbaugleichung 23,2 anwenden. Es ergibt sich

$$K = \frac{x_{Sn^{4+}} \cdot x_{\ominus}}{A_{SnO_2} \cdot P_{O_2}^{-1/4}}$$

Im Falle der nicht vollständigen Lösung des SnO_2 im Chrom(3)oxydgitter ist A_{SnO_2} konstant und kann in K einbezogen

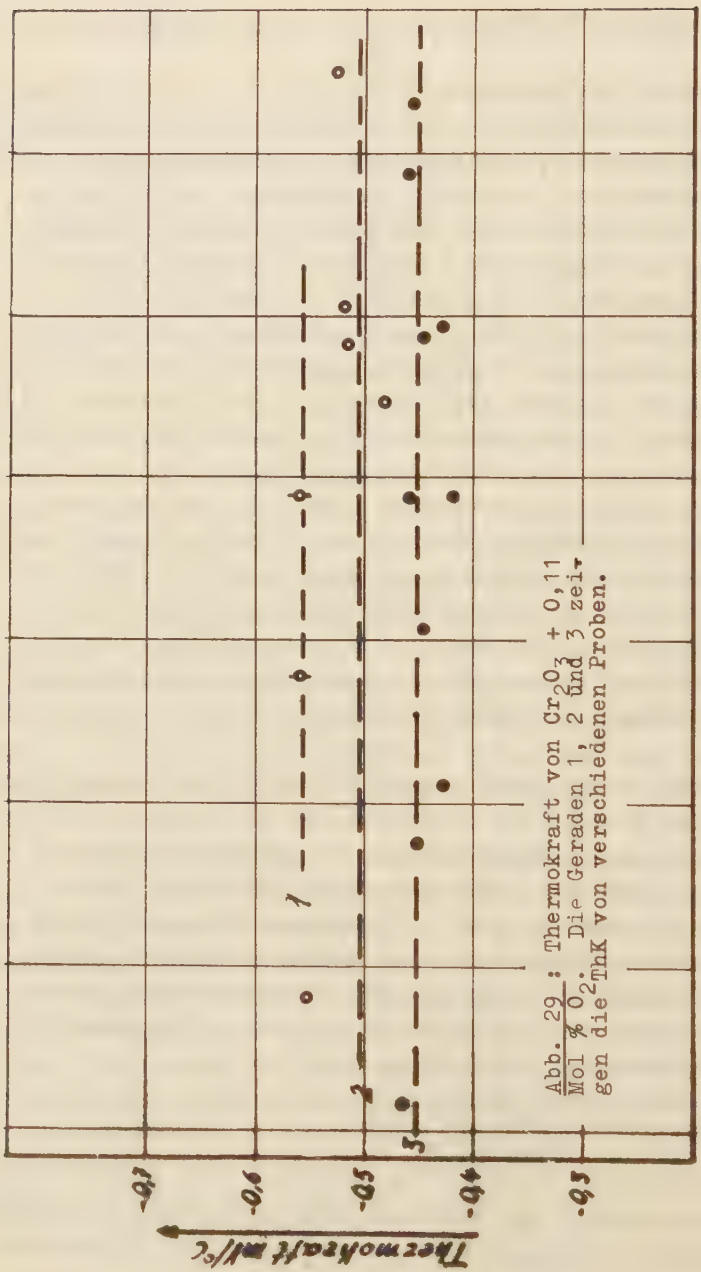


Abb. 29 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % O_2. Die Geraden 1, 2 und 3 zeigen die ThK von verschiedenen Proben.

werden:

$$K' = \frac{x_{Sn^{4+}} \cdot x_{\ominus}}{P_{O_2}^{-1/4}}$$

Unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung

$$x_{Sn^{4+}} = x_{\ominus}$$

ergibt sich durch

$$K' = (x_{Sn^{4+}})^2 \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

die Abhängigkeit der gelösten Sn^{4+}-Ionen von dem Sauerstoffpartialdruck. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck lösen sich mehr Sn^{4+}-Ionen im Chrom(3)oxydgitter, und die ThK muss höhere Werte nehmen.

Wenn man die gleichen Überlegungen auf Gleichung 67,2

$$SnO + 1/4\ O_{2(g)} \rightleftharpoons Sn^{2+}\acute{}(Cr^{3+}) + \oplus + 1/2\ Cr_2O_3 \quad (67,2)$$

anwendet, ergibt sich für den Fall der partialen Lösung von Zinnoxyd im Chrom(3)oxydgitter und der Elektroneutralitätsbedingung

$$x_{Sn^{2+}} = x_{\oplus}$$

die Abhängigkeit der Konzentration der gelösten Sn^{2+}-Kationen vom Sauerstoffpartialdruck:

$$(x_{Sn^{2+}})^2 = K'' \cdot P_{O_2}^{1/4}$$

Demnach lösen sich mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck mehr Sn^{2+}-Kationen, und die Thermokraft nimmt ab. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck werden Sn^{2+}-Kationen verdrängt, die DE wird geringer und die ThK nimmt zu. Die ThK bleibt jedoch auf jeden Fall unter den Werten der ThK des reinen Chrom(3)oxyds oder im Falle einer totalen Ver-

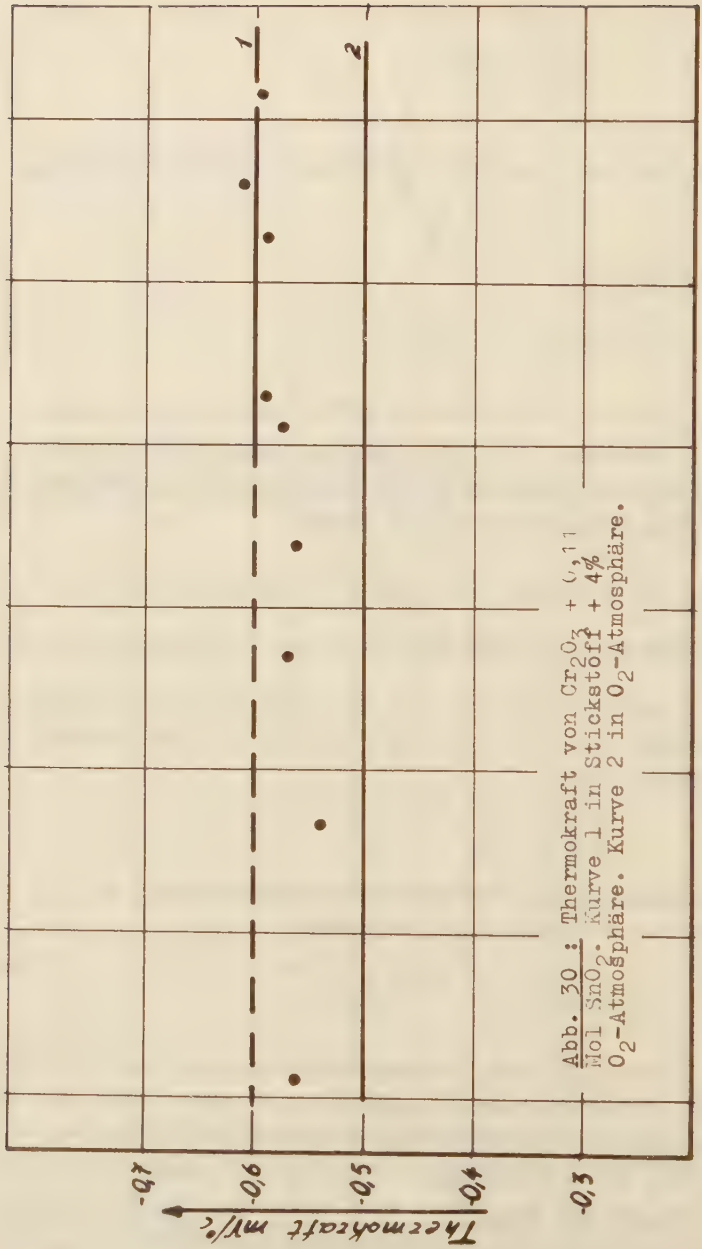


Abb. 30 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol SnO_2. Kurve 1 in Stickstoff + 4% O_2-Atmosphäre. Kurve 2 in O_2-Atmosphäre.

dränguug der Dotierung nimmt sie die gleichen Werte wie die ThK des Chrom(3)oxyds.

Wir können daher über die Art des Einbaus des Zinnoxyds entscheiden, wenn wir die Änderung der Thermokraft einer Probe in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck messen. Abb. 30 zeigt die ThK von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in Sauerstoff- (Gerade 1) und in Stickstoff + 4% Sauerstoff-Atmosphäre (Gerade 2). Bei abnehmendem Sauerstoffpartialdruck (760 mm→30 mm Hg) nimmt die ThK höhere Werte. Bei 30 mm Hg Sauerstoffdruck liegt sie erheblich höher (0,6 mV/°C) als die ThK des undotierten Chrom(3)oxyds (0,5 mV/°C Abb. 30). Unternalb 500°C wird die ThK etwas kleiner. Diese Messungen zeigen, dass der Einbau von Zinnoxyd in sauerstoffarmen oder neutralen Atmosphären in Form von Sn^{4+} Kationen stattfindet. Oberhalb 500°C wird die Konzentration der eingebauten Sn^{4+}-Kationen höher.

Abb. 31, Kurve 2 zeigt die ThK- $\frac{1}{T}$ - Kurve in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre. Die ThK wird herabgesetzt und die DE erhöht. Dieser Befund scheint zuerst einer Donatorchemisorption des SO_2 zu widersprechen. Eine Akzeptorchemisorption scheint wahrscheinlicher. Um zwischen einer Akzeptor- oder Donatorchemisorption entscheiden zu können, haben wir die ThK in reiner Schwefeldioxyd-Atmosphäre gemessen. Abbildung 34 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Unter ca. 500°C hat die ThK ein positives Vorzeichen, d.h. dass eine Elektronenleitung (n-Typ) vorliegt. Diese Änderungen des Leitungstypes von Chrom(3)oxyd unter den Einfluss von Donatorgasen wurden schon früher beobachtet (S. 68, zu 3). Wir haben hier eine Donatorchemisorption von SO_2 genau wie im Falle von nicht dotiertem Cr_2O_3, nur in viel grösserem Ausmass, so dass die Elektronenleitung überwiegt. Mit steigender Temperatur wird das SO_2 desorbiert, und die ThK geht durch das Eigenhalbleitungsgebiet zur p-Leitung über. Bei diesem Übergang kann man nicht mehr die ThK-Formeln 81,1 und 82,1 anwenden. Die Voraussetzungen der

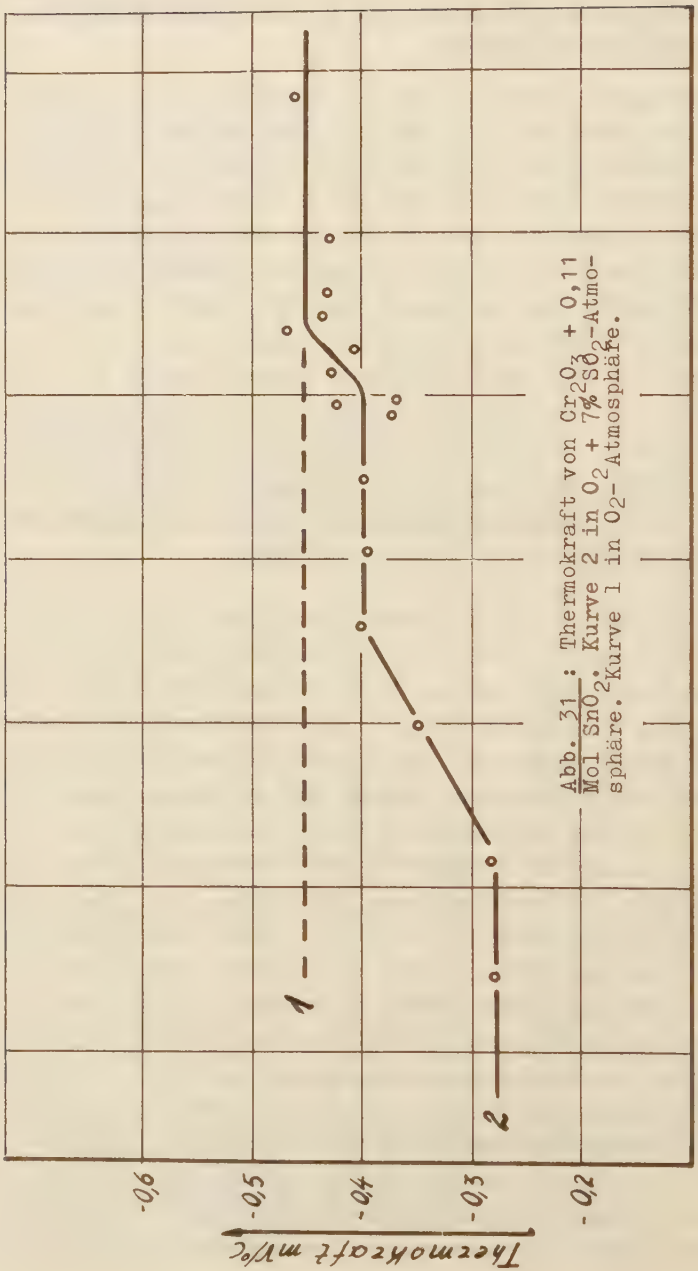


Abb. 31: Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol SnO_2: Kurve 2 in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre. Kurve 1 in O_2-Atmosphäre.

Gültigkeit dieser Formeln (51, 104) sind nicht gegeben (siehe Abb. 34).

Unter der Voraussetzung einer Donatorchemisorption von SO_2 an einem p-leitenden Katalysator erscheint die Hypothese eines Einbaus des Zinnoxyds in Form von Sn^{2+}-Kationen (S. 67, zu 1) wahrscheinlich. Eine solche Dotierung würde die DE des Chrom(3)oxyds erhöhen und die ThK herabsetzen. Gerade diesen Effekt zeigt die Abb. 31 zwischen 400 und 650°C.

Die direkte experimentelle Prüfung dieser Hypothese ist nicht möglich. Es gibt keine Methode, die die Bestimmung der Wertigkeit einer Dotierung während der Katalyse erlaubt. Eine Bedingung jedoch für den Einbau einer niedrigwertigen Dotierung in einem p-Leiter ist nach den Ausführungen von S. 18 die Chemisorption von Sauerstoff im Sinne der Gleichung 18,3. In Abwesenheit von Sauerstoff muss der Einbau von Sn^{2+}-Kationen gehemmt werden und eine Herabsetzung der ThK nicht möglich sein. Der Einbau von Sn^{4+}-Kationen dagegen muss in Abwesenheit von Sauerstoff begünstigt werden (S. 103) und eine Erhöhung der ThK (Abnahme der DE) hervorrufen.

Wir haben eine Pille von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in Stickstoffstrom eine Woche lang zwischen 350 und 800°C (hinauf und herunter) erhitzt, anschliessend längere Zeit SO_2 darüber geleitet und ihre ThK gemessen (Abb. 32). Abb.33 zeigt die gleiche Messung an einer Pille, die vorher mit Sauerstoff behandelt wurde. Bei Vorbehandlung mit Stickstoff liegt die ThK in SO_2-Atmosphäre 0,1 mV/°C höher als in Sauerstoff. Zinnoxyd wird in Form von Sn^{4+}-Kationen eingebaut. Bei Vorbehandlung mit Sauerstoff dagegen liegt die ThK in SO_2-Atmosphäre 0,1 mV/°C unter der ThK in Sauerstoff-Zinnoxyd wird nunmehr in Form von Sn^{2+}-Kationen eingebaut.

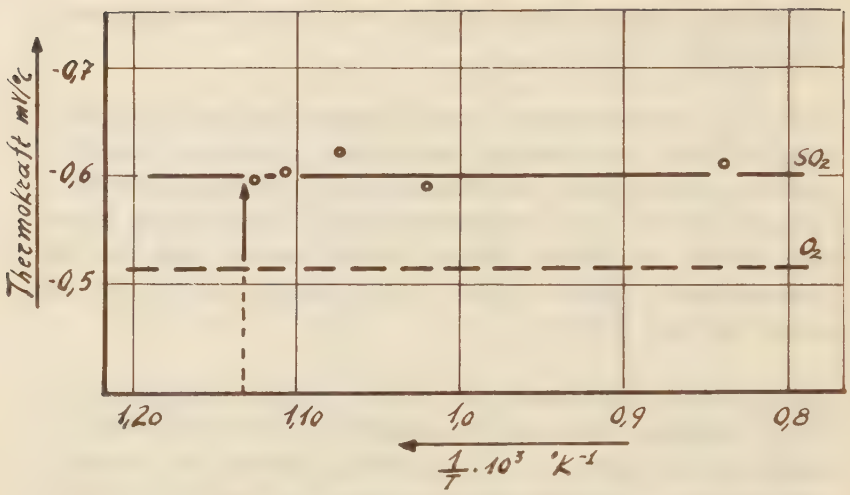
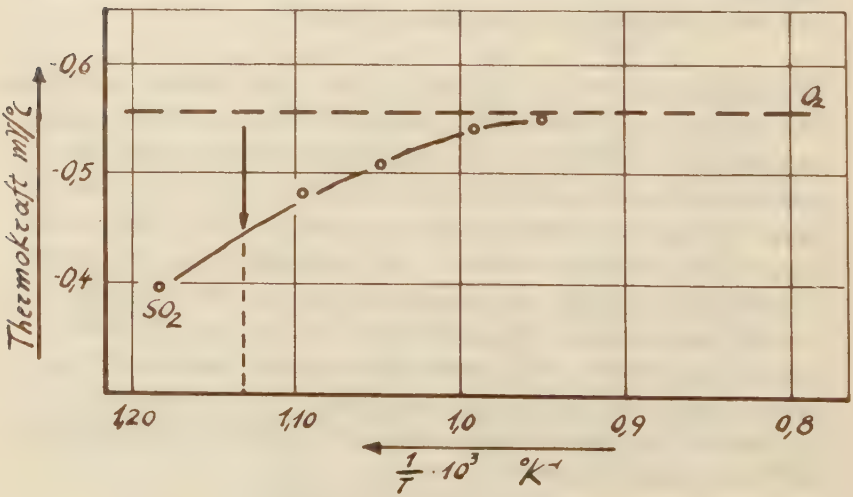


Abb. 32 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in SO_2 nach Vorbehandlung in Stickstoff. Kurve — — — : ThK der gleichen Probe in O_2.

Abb. 33 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in SO_2 nach Vorbehandlung in O_2 (Kurve o-o-o-o). ThK der gleicehn Probe in O_2 (Kurve -------).



Wir können nun die ThK-Messungen in O_2 + 7% SO_2-Atmosphäre (Abb. 31) näher betrachten. Unterhalb 440°C wird SO_2 stärker adsorbiert(vrgl. S. 96), die Konzentration der an der Oberfläche eingebauten Sn^{2+}-Kationen nimmt ab, und die ThK steigt. Zwischen ca. 530 und 635°C bleibt die ThK konstant. Ab ca. 635°C bis ca. 650°C wird SO_2 wieder desorbiert. Oberhalb dieser Temperatur bleibt -innerhalb der Fehlergrenze unserer Messmethode - kein SO_2 mehr chemisorbiert.

Unter diesen Gesichtspunkten ergibt sich folgendes Bild der katalytischen Aktivität des Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2-Katalysators (Abb. 12). Zwischen 450 und 530°C ist SO_2 stärker chemisorbiert, und die AE ist 16,1 kcal/Mol. Oberhalb 530°C bleibt nur eine kleine Menge SO_2 chemisorbiert, und die AE wird auf 14 kcal/Mol herabgesetzt. Es scheint, dass auch hier stark chemisorbiertes SO_2 die Reaktion hemmt. Eine kleine Menge Sn^{4+}-Kationen ist an der Oberfläche des Katalysators in Sauerstoffatmosphäre eingebaut. Dieser Einbau findet in sauerstoffarmer Atmosphäre in grösserem Ausmass statt. Die Gitterplätze der Oberfläche, auf denen der Einbau stattfindet, sind Defektstellen $Sn^{4+}\bullet(Cr^{3+})$, welche relativ zu den benachbarten Gitterstellen positiv geladen sind. Diese positiven Defektstellen sind der Elektroneutralität halber durch Elektronen kompensiert (Gleichung 23,2b). Man kann sich als aktive Zentren einer Donatorchemisorption von Schwefeldioxyd diese positiven Defektstellen vorstellen. Durch einen Elektronenübergang vom Schwefeldioxyd zum Katalysator werden diese aktiven Zentren reduziert

$$Sn^{4+}\bullet(Cr^{3+}) + SO_2 \rightleftharpoons Sn^{2+}\bullet'(Cr^{3+})\cdot SO_{2\,chem}^{++} \quad (106,1)$$

Durch Einwirkung des Sauerstoffes wird $SO_{2\,chem}^{++}$ oxydiert

$$SO_{2\,chem}^{++} + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_{3\ chem} + 2\oplus \quad (106,2)$$

Die entstandenen Defektelektronen erniedrigen die ThK. Durch die Reduktion der Sn-Kationen werden die Elektronen der Donatorchemisorption verbraucht und die DE des Katalysators herabgesetzt. Beim Zerfall der $Sn^{2+}\bullet'(Cr^{3+})$-Zentren

$$Sn^{2+}\bullet'(Cr^{3+}) \rightleftharpoons Sn^{4+}\bullet^{\cdot}(Cr^{3+}) + 2\,\ominus \qquad (107,1)$$

werden dem Katalysator 2 Elektronen zugeführt und die ThK steigt.

Bei niedriger Temperatur wird ein grosser Teil der Sn-Kationen reduziert und die ThK stark herabgesetzt. Nach einer stöchiometrischen Bildung von SO_3 bleibt die Reaktion stehen. Mit wachsender Temperatur steigt die Geschwindigkeit des Zerfalls der Sn^{2+}-Zentren (Gleichung 107,1) sowie die ThK. Die Gleichungen 106,1 und 107,1 bilden ein dynamisches Gleichgewicht. Durch Bildung, Zerfall und Rückbildung der Sn^{2+}-Zentren findet die SO_2-Oxydation statt.

Dieser Mechanismus ist natürlich keineswegs vollkommen sicher. Er vermag jedoch eine Reihe von experimentellen Tatsachen plausibel zu erklären.

Zum Schluss können wir einige Bemerkungen über die ThK-Messungen in Schwefeldioxyd-Atmosphäre (Abb. 34) machen. Es hat sich herausgestellt, dass die Vorbehandlung des Katalysators einen grossen Einfluss auf die ThK hat. Die Gerade A ist ein typisches Beispiel für die lineare und sehr steile Änderung der ThK in Schwefeldioxyd-Atmosphäre bei einer Pille, die man vorher als Katalysator verwendet hat (Vorbehandlung in O_2 + 7% SO_2). Die Einstellung der ThK erfolgt sofort nach der Einstellung der Temperatur. Die Reversibilität der Messungen ist sehr gut. Die Kurve B ist eine typische ThK- $\frac{1}{T}$ -Kurve einer Pille, die wir mit O_2 vorbehandelt haben und die nicht als Katalysator verwendet wurde. Nach dem Einlassen von

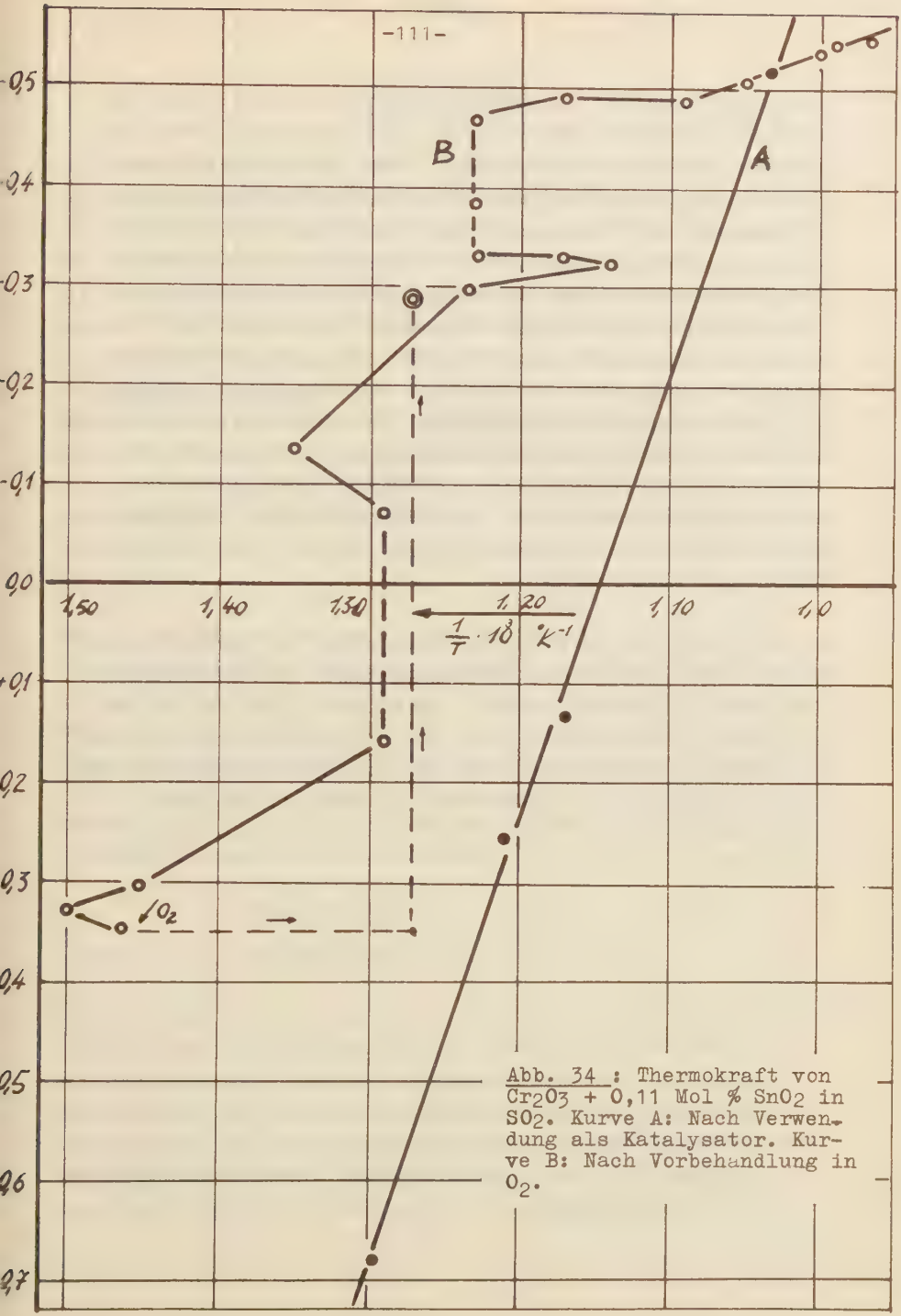


Abb. 34 : Thermokraft von Cr_2O_3 + 0,11 Mol % SnO_2 in SO_2. Kurve A: Nach Verwendung als Katalysator. Kurve B: Nach Vorbehandlung in O_2.

Schwefeldioxyd bei ca. 850°C wurde beim Abkühlen die Thermokraft bei zahlreichen Temperaturen gemessen. Von 700 bis ca. 640°C nimmt die ThK ab. Der an der Oberfläche befindliche Sauerstoff wird eingebaut und erlaubt die Bildung von Sn^{2+}-Kationen unter Einwirkung von Schwefeldioxyd. Unter 640°C bleibt die ThK konstant bis 540°C. Der Sauerstoff an der Oberfläche und in den Poren wurde verbraucht, die DE bleibt konstant. Unterhalb 540°C wird ein anderer Mechanismus wirksam. Bei konstanter Temperatur wird die ThK herabgesetzt. Auch bei Erhöhung der Temperatur nimmt die ThK ab. Ein Zeitgesetz ist massgebend. Es handelt sich anscheinend um eine stark irreversible Donatorchemisorption, die den Katalysator in einem n-Leiter umwandelt. Chrom(3)oxyd wird "reduziert". Nach Behandlung mit Sauerstoff bei 530°C steigt die ThK wieder auf -0,28 mV/°C.

Im Gegensatz zur Kurve B findet im Falle A (Vorbehandlung in O_2 + 7% SO_2) die Donatorchemisorption von Schwefeldioxyd ohne Verzögerung statt. Es scheint, als ob die katalytische Vorbehandlung Sauerstoff an der Oberfläche des Katalysators gespeichert hat. Um diese Erscheinung zu erklären, reichen die vorhandenen experimentellen Daten nicht aus.

ZUSAMMENFASSUNG

In drei verschiedenen speziell für diesen Zweck entwickelten Apparaturen wurden Messungen der Aktivierungsenergie der katalytischen Schwefeldioxyd-Oxydation, der Thermokraft als Funktion der Temperatur und der Gasatmosphäre und der elektrischen Leitfähigkeit in der Luft an verschiedenen dotierten Chrom(3)oxyd-Katalysatoren durchgeführt. Zweck dieser Messungen war die Untersuchung des eventuell vorhandenen Einflusses der elektronischen Struktur dieser Katalysatoren auf ihre Aktivität für die Oxydation von Schwefeldioxyd. Von besonderem Interesse war die Aufklärung des katalytischen Mechanismus an mit Zinndioxyd dotiertem Chrom(3)oxyd in Anbetracht der sehr guten katalytischen Aktivität der Cr_2O_3-Mischkatalysatoren für diese Reaktion.

Die AE der SO_2-Oxydation an "reinem" Chrom(3)oxyd beträgt 31 kcal/Mol. Durch Dotierung mit NiO und Cu_2O wurde die AE stark herabgesetzt (ca. 18 kcal/Mol) und durch Dotierung mit TiO_2 stark erhöht (45 kcal/Mol). Die Tatsache, dass eine Erhöhung der DE die AE stark herabsetzt und eine Erhöhung der Elektronenkonzentration die AE stark erhöht, weist auf einen Donatormechanismus für den geschwindigkeitsbestimmenden Stritt

$$SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{+} + e$$

oder

$$SO_2 \rightleftharpoons SO_2^{++} + 2\,e$$

hin.

Im Falle des mit SnO_2 dotierten Chrom(3)oxyds tritt im Gegensatz zu der Theorie eine sehr starke Herabsetzung der AE ein. Als Erklärung dieser Diskrepanz könnte man einen Einbau der Zinnkationen in Form von Sn^{2+} oder eine Änderung der Richtung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes oder eine Änderung des Leitungstypes des Kata-

lysators annehmen.

Um ieses Problem zu klären, wurden Messungen der elektrischen Eigenschaften der Katalysatoren vorgenommen. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigten, dass der Einbau der Zinnkationen nur in geringem Mass in der Luft stattfindet, so dass man keine Aussage über die Wertigkeit der eingebauten Zinnkationen machen kann.

Durch Messung der ThK von reinem und mit NiO und SnO_2 dotiertem Chrom(3)oxyd als Funktion der Temperatur in O_2, SO_2, O_2 + 7% SO_2 und N_2-Atmosphäre konnten wir hingegen die Herabsetzung der AE der Reaktion durch die SnO_2-Dotierung erklären. Durch Donatorchemisorption von SO_2 werden Sn^{2+}-Kationen gebildet. Durch Oxydation des chemisorbierten SO_2^{++} mit O_2 werden dem Katalysator Elektronen entzogen und die ThK wird herabgesetzt. Beim Zerfall der Sn^{2+}-Kationen werden dem Katalysator Elektronen zugeführt und neue Sn^{4+}-Kationen erzeugt, die durch Chemisorption andere SO_2-Moleküle zur Oxydation verhelfen können.

Unterhalb ca. 450°C sind die Sn^{2+}-Kationen stabil und die Reaktion stagniert. Oberhalb dieser Temperatur ist das dynamische Gleichgewicht zwischen Sn^{4+} und Sn^{2+}-Kationen zu Gunsten der ersten verschoben und durch Bildung, Zerfall und Rückbildung von Sn^{2+} wird das SO_2 oxydiert.

Die in dieser Arbeit zum ersten Mal systematisch durchgeführte in situ Verfolgung der elektronischen Übergänge während der Katalyse mittels der ThK hat sich als ein sehr wichtiges Hilfsmittel für die Lösung komplizierter katalytischer Probleme erwiesen. Wir glauben, dass ihre Anwendung die Beantwortung einiger von den vielen noch offenen Fragen der Katalyse ermöglichen wird.

LITERATURVERZEICHNIS

1. G.M.Schwab,A.Karatzas — Z.Elektrochem. 50(1944)242
2. G.M.Schwab — Trans.Farad.Soc. 42(1946)689
3. G.M.Schwab — Z.Elektrochem. 59(1949)247
4. G.M.Schwab,G.Petroutsos — J.phys.Colloid.Chem.54(1950)581
5. C.Wagner — J.chem.Physics 18(1950)69
6. K.Hauffe,R.Glang, H.J.Engell — Z.phys.Chem.201(1952)223
7. G.M.Schwab,J.Block — Z.phys.Chem.NF 1(1954)42
8. ibid — Z.Elektrochem. 58(1954)756
9. G.M.Schwab,G.Greger S.Krawczynski,M.Penzkofer — Z.phys.ChemNF 15(1958)363
10. P.Aigrain,C.Dugas — Z.Elektrochem. 56(1952)363
11. K.Hauffe,H.J.Engell — Z.Elektrochem. 56(1952)366
12. P.B.Weisz — J.chem.Physics 20(1952)1483 21(1953)1531
13. W.E.Garner,T.J.Gray F.S.Stone — Proc.Roy.Soc.A 197(1949)294
14. W.E.Garner,F.S.Stone P.F.Tilley — Proc.Roy.Soc.A 211(1952)472
15. R.Morrison — Advances in Catal. 6(1955)259
16. A.Cimino,E.Cipolini E.Molinari — Naturwissenschften 43(1956)58
17. ibid — Vortrag im 2.Intern.Kongress für Katalyse,Paris,Juli 1960
18. R.Rudham,F.S.Stone — in "Chemisorption"(W.E.Garner Herausg.)S.181,Butterworths, London 1957
19. E.Winter — ibid S.189
20. G.M.Schwab,J.Block W.Müller,D.Schultze — Naturwissenschaften 44(1957)582
21. G.M.Schwab,J.Block D.Schultze — Angew.Chem. 71(1959)101
22. G.Mutzbauer — Dissertation,München 1961
23. R.Putzar — Dissertation,München 1961
24. G.Rienäcker — Chem.Techn. 11(1959)246
25. W.Chaplin, P.R.Chapman, R.H.Griffith — Natur 172(1953)77

26.	W.Chaplin,P.R.Chapman R.H.Griffith,J.D.Marsh M.J.Martin	Proc.Roy.Soc.A 224(2954)412, 419,426
27.	P.B.Weisz,C.D.Prater K.D.Rittenhouse	J.chem.Physics 21(1953)2236
28.	B.Neumann et al.	Z.Elektrochem. 34(1928)699,734
29.	ibid	ibid 35(1929)42
30.	I.Adadurow	vom Zentr.Blatt 1935,I,3580
31.	I.Adadurow,D.Gernet	ibid 1936, I, 3193
32.	I.Adadurow	ibid 1936,II, 576
33.	I.Adadurow,D.Gernet	ibid 1936,II, 2082
34.	I.Adadurow,D.Gernet	ibid 1937,II, 1200,3855
35.	Takeo Kawaguchi	J.chem.Soc.Japan,Pure Chem. Section 75(1954)835
36.	D.Calderbank	J.appl.Chem 2(1952)482
37.	N.P.Kurin,N.Rudyk	Izvest.Tomsk.Politekh.Inst. 83(1956)163, Chem.Abstr.1956
38.	N.P.Kurin, N.Figurovskaya	ibid 83(1956)210, Chem Abstr. 1956
39.	A.W.Laubengayer H.W.McGune	J.A.C.S. 74(1952)2362
40.	Y.Y.Li	Phys.Rev. 84(1951)72
41.	K.Honda,T.Soné	Sc.Rep.Tohoku Univ.3(1914)223
42.	R.J.Davis	in "Chemisorption" (W.E.Garner Herausg.)S.227,Butterworths, London 1957
43.	L.Pauling,S.B.Hendriks	J.A.C.S. 47(1925)781
44.	S.Greenwald	Nature,London 177(1956)286
45.	D.J.M.Bevan,J.P.Shelton J.S.Anderson	J.Chem.Soc. 41(1948)1729
46.	H.H.v.Baumbach, H.Dünnwald,C.Wagner	Z.phys.Chem.(B) 22(1933)226
47.	J.Gundermann,C.Wagner	Z.phys.Chem.(B) 37(1937)157
48.	W.Schottky	Z.Elektrochem.angew. phys. Chem. 45(1939)33
49.	K.Hauffe,H.Grunewald	Z.phys.Chem. 198(1951)248
50.	W.A.Fischer,G.Lorenz	Arch.Eisenhüttenw. 28(1957)497
51.	G.Lorenz,W.A.Fischer	Z.phys.Chem.NF 18(1958)265
52.	W.A.Fischer,G.Lorenz	Z.phys.Chem.NF 18(1958)308
53.	A.Beer	Dissertation, München 1961

54. J.Foitzick	Dissertation,München 1961
55. K.Hauffe	"Reaktionen in und an festen Stoffen" Springer,Berlin 1955
56. K.Hauffe	Ergebn.exakt.Naturw.25(1951)226
57. M.Bodenstein,C.Fink	Z.phys.Chem.60(1907)1
58. G.B.Taylor,S.Lemer	Z.phys.Chem.1931,30 (Bodenstein Festband)
59. G.K.Boreskow, T.I.Ssokolova	J.chem.Ind.URSS 14(1937)1241 Zentr.Blatt 39,1,1621
60. N.I.Pewny	J.phys.Chem.URSS 14(1940)981 Zentr.Blatt 42,1,710
61. H.Lux	"Anorganisch-chemische Experimentierkunst",Barth,Leipzig 1954
62. W.A.Bone,H.B.Baker	J.Soc.Chem.Ind., Chem.and Ind. 52, 246, 273(1953)
63. F.E.Wittig,G.Kemeny	Chem.Ing.Techn. 32(1960)658
64. W.Schilling	Diplomarbeit,München 1957
64a E.Gehring	Dissertation, München 1960
65. A.Stingele	Dissertation, München 1961
66. S.Atkin	Anal.Chem. 22(1950)947
66a W.M.Grant	ibid 19(1947)345
67. G.D.Patterson,M.G.Mellon	ibid 24(1952)1586
67a J.K.Munch	Ind.Eng.Chem.43,9,99A(1951)
67b M.Sepherd	Anal.Chem. 19,77(1947)
68. G.Haller,M.Percy	J.Soc.Chem.Ind.38(1919)52
69. L.W.Andrews	J.A.C.S. 25(1903)756
70. M.S.Jamieson	Amer.J.Sci. 38(1914)166
71. ibid	Ind.Eng.Chem. 18(1926)747
72. A.Dooley,G.Wittington	Trans.Far.Soc.42(1946)354
73. G.M.Schwab,H.Noller J.Block	Hand.der Katalyse Bd.V,S.167 Springer, Wien 1957
74. K.Zimens	Hand.d.Katalyse Bd.IV,S.257
75. A.Wheeler	Adv.in Catalysis Bd.III,S.249
76. E.W.Thiele	Ind.Eng.Chem.31(1939)916
77. D.W.van Krevelen	Chem.Weekbl. 47(1951)427
78. F.H.Constable	Proc.Roy.Soc. A 108(1932)355
79. G.M.Schwab	Z.phys.Chem.B 5(1929)406
80. E.Cremer	Z.phys.Chem A 144(1929)231

81.	E.Cremer,G.M.Schwab	Z.phys.Chem. A 144(1929)243
82.	E.Cremer	"The Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis", in Adv. in Catal. Bd. VII
83.	J.Adadurow et al.	J.phys.Chem.UdSSR 7(1936)45 von Zentr. Blatt 37,II,1300
84.	J.C.Platteeuw,G.Mayer	Trans.Far.Soc. 52(1956)1066
85.	L.L.vanReijen, P.Cossee	Vortrag beim 2.Intern. Kongress der Katalyse,Paris, Juli 1960
86.	B.Neumann	Z. Elektrochem. 39(1933)799
87.	B.Neumann	Z.Elektrochem. 41(1935)589
88.	B.Neumann, E.Goebel	Z. Elektrochem. 40(1934)764
89.	A.R.Wilson	Proc.Roy.Soc.(London) A 133(1931)458
90.	A.R.Wilson	Proc.Roy.Soc.(London) A 134(1932)277
91.	A.R.Wilson	Proc.Roy.Soc.A 136(1933)487
92.	C.Wagner,W.Schottky	Z.phys.Chem. (B) 11(1930)163
93.	C.Wagner	Z.phys.Chem. 1931,177
94.	C.Wagner	Z.phys.Chem. (B) 22(1933)181
95.	A.W.Weyl	"A New Approach to Surface Chemistry and to Heterogeneous Catalysis", Penn.State 1951
96.	A.W.Weyl	Bull.Pa.St.Coll. 25,45(1951)1
97.	K. Hauffe,J.Block	Z.phys.Chem. 198(1951)232
98.	J.Block	Diplomarbeit, Greifswald 1951
99.	E.Winter	Discuss.Far.Soc. 8(1950)231
100.	E.Winter	J.chem.Soc. 1955,3824
101.	A.Joffé	Halbleiter Thermoelemente, Akademie,Berlin 1957
102.	A.Joffé	Physik der Halbleiter, S.283 Akademie, Berlin 1960
103.	E. Putley	The Hall-Effect and Related Phenomena , S. 29,Butterworths, London 1960
104.	G.Lautz	Z.für Naturforsch. 8a(1953)361
105.	G.Parravano	J.chem.Physics 26(1957)359
106.	E.G.Schlosser	Z.Elektrochem. 65(1961)453
107.	G.F.Hüttig	Handb.d.Katalyse, Bd.VI, S. 318, Springer, Wien 1943
108.	H.K.Henisch	Elektr.Comm. 25(1948)163 nach Chem.Abstr. 42(1948)Sp6192

109.	S.W.Weller,S.E.Voltz	J.Am.Chem.Soc. 76(1954)4695
110.	G.H.Jonker	J.Phys.Chem.Solids 9(1959)165
111.	T.J.Gray,S.D.Savage	Disc.Far.Soc. 8(1950)250
112.	T.J.Gray,P.W.Darby	J.Phys.Chem. 60(1956)201,209
113.	S.W.Weller,S.E.Voltz	Z.phys.Chem. NF 5(1955)103
114.	E.G.Schlosser	Veröff.von L. Küchler Chem.Ing.Sci. 14(1961)11
115.	K.Hauffe	Z.Elektrochem. 65(1961)324
116.	C.Wagner	Privatmitteilung an K.Hauffe Z.phys.Chem. 198(1951) 245
117.	F.J.Morin	Phys.Rev. 93(1954)1195,1199
118.	G.Brauer	Handb.d.präp.anorg.Chem. Enke, Stuttgart 1954,S.555
119.	F.Perzl	Dissertation, München 1960

LEBENSLAUF

Am 8.3.1931 wurde ich, Emanuel K a l d i s , in Paris, Frankreich, als Sohn des Rechtsanwaltes Pollux Kaldis, aus Griechenland, und der Dr.med. Helene Kaldis geb. Midouchos, geboren. Im Jahre 1932 bin ich nach Griechenland gekommen, wo sich mein Vater als Rechtsanwalt und Herausgeber einer juristischen Fachzeitschrift betätigte. 1936 trat ich in die Volksschule in Athen ein und 1940 wurde ich ins griechische Gymnasium aufgenommen. 1948 bestand ich das Abitur.

1949 habe ich mich in der Technischen Hochschule Athen in der Fakultät für Chemie-Ingenieure immatrikuliert. 1954 führte ich dort unter Anleitung des Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab meine Diplomarbeit über Alterungserscheinungen von in wässrigem Mittel gefällten Niederschlägen aus. 1955 bestand ich meine Diplomprüfung als Chemie-Ingenieur. 1956 kam ich nach München und immatrikulierte mich in der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München. 1958 unterzog ich mich der mündlichen Diplom-Hauptprüfung für Chemiker an der Universität München.

Im Sommer 1958 habe ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München einen Arbeitsplatz bekommen. Zuerst habe ich mich mit der Untersuchung der strukturellen und katalytischen Eigenschaften von Silberchromat-Phasen beschäftigt. Diese Substanzen zeigten jedoch eine sehr kleine katalytische Aktivität, und aus diesem Grund habe ich im Januar 1959 mit der vorliegenden Arbeit begonnen. Gleichzeitig übernahm ich die Durchführung der Feinstrukturuntersuchungen des Instituts und wurde Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft.